

(43) 国際公開日
2006年6月22日 (22.06.2006)

PCT

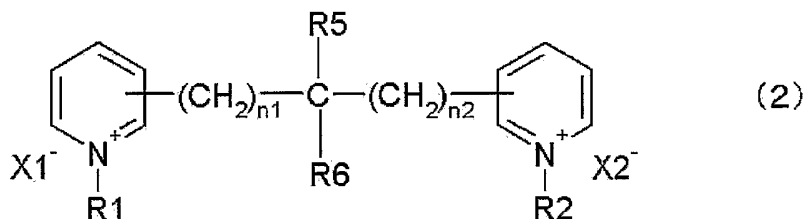
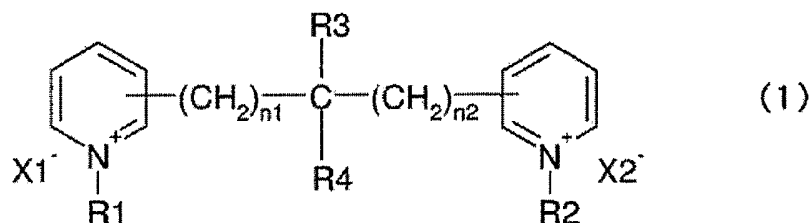
(10) 国際公開番号
WO 2006/064875 A1

- (51) 国際特許分類:
C07D 213/53 (2006.01) A01N 47/44 (2006.01)
A01N 33/12 (2006.01) C07D 213/55 (2006.01)
A01N 43/40 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/023049
- (22) 国際出願日: 2005年12月15日 (15.12.2005)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2004-365139
2004年12月16日 (16.12.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本曹達株式会社 (NIPPON SODA CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1008165 東京都千代田区大手町二丁目2番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 小堀 武夫 (KOBORI, Takeo) [JP/JP]; 〒2500216 神奈川県小田原市高田345 日本曹達株式会社 小田原研究所内 Kanagawa (JP). 吉岡 信行 (YOSHIOKA, Nobuyuki) [JP/JP]; 〒2500216 神奈川県小田原市高田345 日本曹達株式会社 小田原研究所内 Kanagawa (JP). 菅 繁巳 (SUGA, Shigemi) [JP/JP]; 〒2500216 神奈川県小田原市高田345 日本曹達株式会社 小田原研究所内 Kanagawa (JP). 新井 重文 (ARAI, Shigebumi) [JP/JP]; 〒2500216 神奈川県小田原市高田345 日本曹達株式会社 小田原研究所内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 志賀 正武, 外 (SHIGA, Masatake et al.); 〒1048453 東京都中央区八重洲2丁目3番1号 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK,

[続葉有]

(54) Title: NOVEL BIS(QUATERNARY AMMONIUM SALT) COMPOUND WITH BACTERICIDAL ACTIVITY

(54) 発明の名称: 殺菌活性を有する新規なビス4級アンモニウム塩化合物



(57) Abstract: A substance carrying or having fixed thereto a bis(quaternary ammonium salt) compound of the formula: (1) [wherein each of R1 and R2 is a C₆-C₁₈ alkyl; each of R3 and R4 is a hydroxymethyl or an alkyloxycarbonyl; each of n1 and n2 is an integer of 1 to 3; and each of X1⁻ and X2⁻ is an anion residue] and a bis(quaternary ammonium salt) compound of the formula: (2) [wherein each of R1 and R2 is a C₆-C₁₈ alkyl; each of R5 and R6 is an alkyloxycarbonyl, etc. with the proviso that at least one thereof is a hydroxymethyl; each of n1 and n2 is an integer of 1 to 3; and each of X1⁻ and X2⁻ is an anion residue]. Further, there is provided a bactericidal composition comprising at least one substance selected from the group consisting of substances carrying or having fixed thereto a bis(quaternary ammonium salt) compound of the formula (1) and a bis(quaternary ammonium salt) compound of the formula (2).

[続葉有]



LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

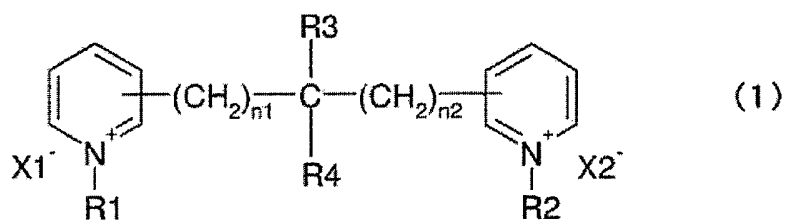
— 国際調査報告書

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE,

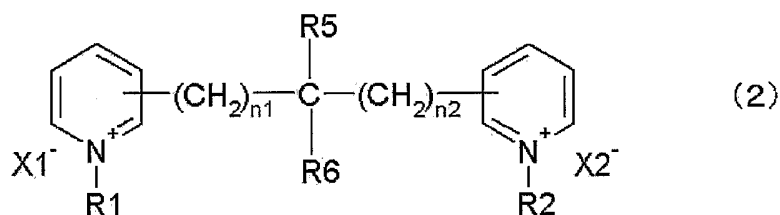
2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約:

本発明は、式 (1)



〔式中、R1及びR2は、炭素数6～18のアルキル基を示す。R3及びR4は、ヒドロキシメチル基又はアルキルオキシカルボニル基を示す。n1及びn2は、1～3の整数を示す。X1⁻及びX2⁻は、アニオン残基を示す。〕で表されるビス4級アンモニウム塩化合物、
式 (2)



〔式中、R1及びR2は、炭素数6～18のアルキル基を示す。R5及びR6は、アルキルオキシカルボニル基等を示し、少なくとも、一方はヒドロキシメチル基である。n1及びn2は、1～3の整数を示す。X1⁻及びX2⁻は、アニオン残基を示す。〕で表されるビス4級アンモニウム塩化合物を担持または固定化した物質、又は、式 (1) で表されるビス4級アンモニウム塩化合物および式 (2) で表されるビス4級アンモニウム塩化合物を担持または固定化した物質からなる群から選ばれた少なくとも一種の物質を含有する殺菌性組成物に関するものである。

明 細 書

殺菌活性を有する新規なビス4級アンモニウム塩化合物

技術分野

- [0001] 本発明は新規なビス4級アンモニウム塩化合物、ビス4級アンモニウム塩化合物を担持または固定化した物質、それらを含有する殺菌性組成物、それらの製造方法及び殺菌剤としての用途に関する。本願は、2004年12月16日に出願された日本国特許出願第2004-365139号に対し優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

- [0002] 細菌、真菌等に対して殺菌活性を発揮する4級アンモニウム塩化合物は古くから知られている。例えば、塩化ベンザルコニウム、N-アルキルピリジニウムアイオダイド等は古くから知られており、現在も殺菌剤として広く一般に用いられている。しかしながら、これらは、タンパク質等により失活してしまう問題点も知られていた。
- [0003] 高麗らは、分子内に2つの第4級アンモニウム塩部位を有するビス4級アンモニウム塩化合物を見いだした(特許文献1～3を参照)。殺菌活性を有すると推測される骨格である4級アンモニウム塩が分子内に増え、失活する問題点については改善がはかられた。しかし、これらの化合物は、ピリジニウム塩を繋ぐ鎖の中に、チオエーテル結合、エーテル結合、エステル結合、アミド結合などのヘテロ原子を含む官能基を有しており、殺菌効果の持続の面から改善が望まれていた。

- [0004] 特許文献1:特開平06-321902号公報

特許文献2:特開平09-110692号公報

特許文献3:特開2002-284765号公報

発明の開示

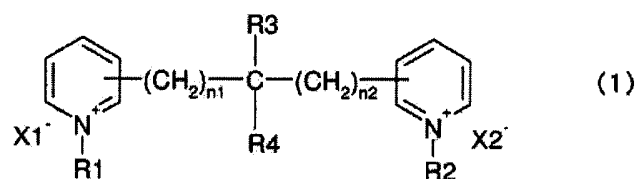
発明が解決しようとする課題

- [0005] 本発明の目的は、殺菌活性に優れた新規なビス4級アンモニウム塩化合物を提供することにある。

課題を解決するための手段

- [0006] 本発明は、第一に、式(1)

[0007] [化1]

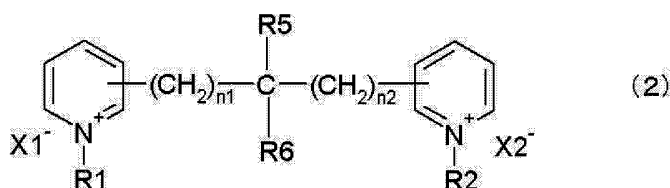


[式中、R1及びR2は、それぞれ独立に、炭素数6～18のアルキル基を示す。R3及びR4は、それぞれ独立に、ヒドロキシメチル基またはアルキルオキシカルボニル基を示す。n1及びn2は、それぞれ独立に、1～3のいずれかの整数を示す。X1⁻及びX2⁻は、それぞれ独立にアニオン残基を示す。]

で表されるビス4級アンモニウム塩化合物に係わる。

また、本発明は、第二に、式(2)

[化2]



[式中、R1及びR2は、それぞれ独立に、炭素数6～18のアルキル基を示す。R5及びR6は、それぞれ独立に、ヒドロキシメチル基またはアルキルオキシカルボニル基を示し、少なくとも、一方はヒドロキシメチル基である。n1及びn2は、それぞれ独立に、1～3の整数を示す。X1⁻及びX2⁻は、それぞれ独立にアニオン残基を示す。]

で表されるビス4級アンモニウム塩化合物を担時または固定化したことを特徴とする物質に係わる。

また、本発明は、第三に、式(1)で表されるビス4級アンモニウム塩化合物および式(2)で表されるビス4級アンモニウム塩化合物を担時または固定化した物質からなる群から選ばれる少なくとも一種の物質を含有することを特徴とする殺菌性組成物に係わる。

[0008] 式(1)で表される本発明のビス4級アンモニウム塩化合物(以下「本発明化合物(1)」という)は、新規化合物である。

[0009] 式(1)中、R1及びR2は、それぞれ独立に、炭素数6～18のアルキル基を示す。具体的には、例えば、n-ヘキシル基、1-メチルペンチル基、2-メチルペンチル基、3-メチルペンチル基、4-メチルペンチル基、1-エチルブチル基、2-エチルブチル基、1, 1-ジメチルブチル基、1, 3-ジメチルブチル基、2, 2-ジメチルブチル基、2, 3-ジメチルブチル基、3, 3-ジメチルブチル基、1-エチル-1-メチルプロピル基、1, 1, 2-トリメチルプロピル基、n-ヘプチル基、1-メチルヘキシル基、2-メチルヘキシル基、3-メチルヘキシル基、4-メチルヘキシル基、5-メチルヘキシル基、1-エチルペンチル基、3, 3-ジメチルペンチル基、4, 4-ジメチルペンチル基、1-プロピルブチル基、n-オクチル基、1-メチルヘプチル基、2-メチルヘプチル基、5-メチルヘプチル基、6-メチルヘプチル基、1-エチルヘキシル基、2-エチルヘキシル基、1, 5-ジメチルヘキシル基、2, 4-ジメチルヘキシル基、5, 5-ジメチルヘキシル基、1-プロピルペンチル基、2-プロピルペンチル基、1-エチル-1-メチルペンチル基、1, 1, 4-トリメチルペンチル基、1-エチル-ヘキシル基、2-エチル-ヘキシル基、1, 1-ジエチルブチル基、1-プロピル-1-メチルブチル基、1, 3-ジメチル-1-エチルブチル基、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル基、n-ノニル基、1-メチルオクチル基、2-メチルオクチル基、6-メチルオクチル基、7-メチルオクチル基、6, 6-ジメチルヘプチル基、3, 5, 5-トリメチルヘキシル基、n-デシル基、1-メチルノニル基、7-メチルノニル基、8-メチルノニル基、1-ブチル-1-メチルペンチル基、1, 1-ジメチルオクチル基、3, 7-ジメチルオクチル基、7, 7-ジメチルオクチル基、n-ウンデシル基、n-ドデシル基、1-メチルウンデシル基、9, 9-ジメチルデシル基、n-トリデシル基、n-テトラデシル基、1-メチルトリデシル基、n-ペンタデシル基、n-ヘキサデシル基、2-ヘキシルデシル基、n-ヘプタデシル基、n-オクタデシル基等を挙げることができる。特に、n-デシル基、1-メチル-ノニル基、7-メチル-ノニル基、8-メチル-ノニル基、1-ブチル-1-メチルペンチル基、1, 1-ジメチルオクチル基、3, 7-ジメチルオクチル基、7, 7-ジメチルオクチル基、n-ウンデシル基、n-ドデシル基、1-メチルウンデシル基、9, 9-ジメチルデシル基等の炭素数が10～12のアルキル基が好ましい。

[0010] 式(1)中、R3及びR4は、それぞれ独立に、ヒドロキシメチル基またはアルキルオキ

シカルボニル基を示す。アルキルカルボニル基は、具体的には、例えば、メキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、*n*-プロポキシカルボニル基、イソプロポキシカルボニル基、*n*-ブトキシカルボニル基、*t*-ブトキシカルボニル基、ベンジルオキシカルボニル基、2-クロロエトキシカルボニル基、メキシメキシカルボニル基等を挙げることができる。特に、ヒドロキシメチル基が好ましい。

[0011] 式(1)中、 n_1 及び n_2 は、それぞれ独立に、1～3のいずれかの整数を示す。特に、 n_1 と n_2 が、共に、2であることが好ましい。

[0012] 式(1)中、 $X1^-$ 及び $X2^-$ は、それぞれ独立に、アニオン残基を示す。アニオン残基としては、特に、制限はない。具体的には、例えば、 I^- 、 Br^- 、 Cl^- 、 F^- 等のハロゲンアニオン、 NO_3^- 、 PF_6^- 、 SbF_6^- 等の無機酸から誘導されるアニオン、 CH_3COO^- 、 $C_2H_5COO^-$ 、 $CH_3SO_3^-$ 、 $CF_3SO_3^-$ 、*p*-TolSO₃⁻等の有機酸から導入されるアニオン等を挙げることができる。特に、ハロゲン原子が好ましい。

[0013] 式(1)で表される化合物として、以下の表1に示す化合物を具体的に例示することができる。

[0014] [表1]

表 1

R1	R2	R3	R4	n1	n2	Py	X1	X2	m. p.
$(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$	$(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$	CH_2OH	CH_2OH	2	2	p	I	I	NMR
$(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$	$(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$	COOC_2H_5	COOC_2H_5	2	2		I	I	
$(\text{CH}_2)_3\text{CH}-$ $(\text{CH}_3)_2$	$(\text{CH}_2)_3\text{CH}-$ $(\text{CH}_3)_2$	CH_2OH	CH_2OH	2	2		I	I	
$(\text{CH}_2)_2\text{C}-$ $(\text{CH}_3)_3$	$(\text{CH}_2)_3\text{C}-$ $(\text{CH}_3)_3$	CH_2OH	CH_2OH	2	2		I	I	
$\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	$\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}-$ $(\text{CH}_3)_2$	CH_2OH	CH_2OH	2	2		I	I	
$(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$	$(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$	CH_2OH	CH_2OH	2	2		I	I	
$(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$	$(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$	CH_2OH	CH_2OH	1	1	p	I	I	149-150
$(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$	$(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$	CH_2OH	CH_2OH	1	1	p	TsO	TsO	69-72
$(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$	$(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$	CH_2OH	CH_2OH	2	2	o	I	I	NMR
$(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$	$(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$	CH_2OH	CH_2OH	2	2	p	I	I	NMR
$(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$	$(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$	COOCH_3	COOCH_3	1	1	p	TsO	TsO	105-107
$(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$	$(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$	COOC_2H_5	COOC_2H_5	2	2		I	I	
$(\text{CH}_2)_5\text{CH}-$ $(\text{CH}_3)_2$	$(\text{CH}_2)_5\text{CH}-$ $(\text{CH}_3)_2$	CH_2OH	CH_2OH	2	2		I	I	
$(\text{CH}_2)_4\text{C}-$ $(\text{CH}_3)_3$	$(\text{CH}_2)_4\text{C}-$ $(\text{CH}_3)_3$	CH_2OH	CH_2OH	2	2		I	I	
$\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ $(\text{CH}_2)_2\text{CH}-$ $(\text{CH}_3)_2$	$\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ $(\text{CH}_2)_2\text{CH}-$ $(\text{CH}_3)_2$	CH_2OH	CH_2OH	2	2		I	I	
$\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ $\text{CH}_2\text{C}-(\text{CH}_3)_3$	$\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$	CH_2OH	CH_2OH	2	2		I	I	
$(\text{CH}_2)_8\text{CH}_3$	$(\text{CH}_2)_8\text{CH}_3$	CH_2OH	CH_2OH	2	2		I	I	
$(\text{CH}_2)_9\text{CH}_3$	$(\text{CH}_2)_9\text{CH}_3$	CH_2OH	CH_2OH	1	1	p	I	I	157-162
$(\text{CH}_2)_9\text{CH}_3$	$(\text{CH}_2)_9\text{CH}_3$	CH_2OH	CH_2OH	1	1	p	Br	Br	190-195
$(\text{CH}_2)_9\text{CH}_3$	$(\text{CH}_2)_9\text{CH}_3$	CH_2OH	CH_2OH	1	1	p	Cl	Cl	223-228
$(\text{CH}_2)_9\text{CH}_3$	$(\text{CH}_2)_9\text{CH}_3$	CH_2OH	CH_2OH	1	1	p	TsO	TsO	
$(\text{CH}_2)_9\text{CH}_3$	$(\text{CH}_2)_9\text{CH}_3$	CH_2OH	CH_2OH	1	1	p	MsO	MsO	
$(\text{CH}_2)_9\text{CH}_3$	$(\text{CH}_2)_9\text{CH}_3$	CH_2OH	CH_2OH	2	2	p	I	I	NMR
$(\text{CH}_2)_9\text{CH}_3$	$(\text{CH}_2)_9\text{CH}_3$	CH_2OH	CH_2OH	2	2	p	TsO	TsO	
$(\text{CH}_2)_9\text{CH}_3$	$(\text{CH}_2)_9\text{CH}_3$	CH_2OH	CH_2OH	3	3		I	I	
$(\text{CH}_2)_9\text{CH}_3$	$(\text{CH}_2)_9\text{CH}_3$	COOC_2H_5	COOC_2H_5	1	1	p	TsO	TsO	
$(\text{CH}_2)_9\text{CH}_3$	$(\text{CH}_2)_9\text{CH}_3$	COOCH_3	COOCH_3	1	1	p	TsO	TsO	
$(\text{CH}_2)_9\text{CH}_3$	$(\text{CH}_2)_9\text{CH}_3$	COOCH_3	COOCH_3	1	1	p	MsO	MsO	

[表2]

表 1 (続き)

R1	R2	R3	R4	n1	n2	Py	X1	X2	m. p.
$(\text{CH}_2)_9\text{CH}_3$	$(\text{CH}_2)_9\text{CH}_3$	$\text{COO}(\text{CH}_2)_2-\text{CH}_3$	$\text{COO}(\text{CH}_2)_2-\text{CH}_3$	1	1	p	Br	Br	
$(\text{CH}_2)_9\text{CH}_3$	$(\text{CH}_2)_9\text{CH}_3$	$\text{COOC}-(\text{CH}_3)_3$	$\text{COOC}(\text{CH}_3)_3$	1	1	p	I	I	
$(\text{CH}_2)_9\text{CH}_3$	$(\text{CH}_2)_9\text{CH}_3$	COOC_2H_5	COOC_2H_5	2	2		I	I	
$(\text{CH}_2)_9\text{CH}_3$	$(\text{CH}_2)_9\text{CH}_3$	COOCH_3	COOCH_3	2	2	p	TsO	TsO	
$(\text{CH}_2)_9\text{CH}_3$	$(\text{CH}_2)_9\text{CH}_3$	COOCH_3	COOCH_3	2	2	p	MsO	MsO	
$(\text{CH}_2)_9\text{CH}_3$	$(\text{CH}_2)_9\text{CH}_3$	$\text{COO}(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$	$\text{COO}(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$	2	2	p	Br	Br	
$(\text{CH}_2)_9\text{CH}_3$	$(\text{CH}_2)_9\text{CH}_3$	COOCH_3	COOCH_3	2	2	p	I	I	
$(\text{CH}_2)_9\text{CH}_3$	$(\text{CH}_2)_9\text{CH}_3$	CH_2OH	CH_2OH	2	2		F	F	
$(\text{CH}_2)_9\text{CH}_3$	$(\text{CH}_2)_9\text{CH}_3$	CH_2OH	CH_2OH	2	2		Cl	Cl	
$(\text{CH}_2)_9\text{CH}_3$	$(\text{CH}_2)_9\text{CH}_3$	CH_2OH	CH_2OH	2	2		Br	Br	
$(\text{CH}_2)_7\text{CH}-(\text{CH}_3)_2$	$(\text{CH}_2)_7-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	CH_2OH	CH_2OH	2	2		I	I	
$(\text{CH}_2)_6\text{C}-(\text{CH}_3)_3$	$(\text{CH}_2)_6\text{C}-(\text{CH}_3)_3$	CH_2OH	CH_2OH	2	2		I	I	
$(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$	$(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$	CH_2OH	CH_2OH	1	1		I	I	
$(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$	$(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$	CH_2OH	CH_2OH	2	2		I	I	
$(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$	$(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$	CH_2OH	CH_2OH	3	3		I	I	
$(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$	$(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$	COOC_2H_5	COOC_2H_5	2	2		I	I	
$(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$	$(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$	CH_2OH	CH_2OH	2	2		F	F	
$(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$	$(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$	CH_2OH	CH_2OH	2	2		Cl	Cl	
$(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$	$(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$	CH_2OH	CH_2OH	2	2		Br	Br	
$(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_3$	$(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_3$	CH_2OH	CH_2OH	1	1	p	I	I	140-143
$(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_3$	$(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_3$	CH_2OH	CH_2OH	1	1	p	TsO	TsO	63-66
$(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_3$	$(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_3$	CH_2OH	CH_2OH	1	1	p	MsO	MsO	
$(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_3$	$(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_3$	CH_2OH	CH_2OH	1	1	p	Br	Br	
$(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_3$	$(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_3$	CH_2OH	CH_2OH	2	2	p	I	I	NMR
$(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_3$	$(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_3$	CH_2OH	CH_2OH	3	3		I	I	
$(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_3$	$(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_3$	COOCH_3	COOCH_3	1	1	p	TsO	TsO	101-104
$(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_3$	$(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_3$	COOC_2H_5	COOC_2H_5	1	1	p	TsO	TsO	
$(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_3$	$(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_3$	COOC_2H_5	COOC_2H_5	1	1	p	AcO	AcO	
$(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_3$	$(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_3$	COOCH_3	COOCH_3	1	1	p	MsO	MsO	
$(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_3$	$(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_3$	$\text{COO}(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$	$\text{COO}(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$	1	1	p	Br	Br	
$(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_3$	$(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_3$	$\text{COOCH}-(\text{CH}_3)_2$	$\text{COOCH}-(\text{CH}_3)_2$	1	1	p	I	I	
$(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_3$	$(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_3$	COOCH_3	COOCH_3	2	2	p	TsO	TsO	153-156
$(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_3$	$(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_3$	COOC_2H_5	COOC_2H_5	2	2	p	TsO	TsO	
$(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_3$	$(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_3$	COOCH_3	COOCH_3	2	2	p	MsO	MsO	
$(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_3$	$(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_3$	$\text{COOC}-(\text{CH}_3)_3$	$\text{COOC}-(\text{CH}_3)_3$	2	2	p	Cl	Cl	
$(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_3$	$(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_3$	COOCH_3	COOCH_3	2	2	p	I	I	
$(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_3$	$(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_3$	COOC_2H_5	COOC_2H_5	2	2		I	I	
$(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_3$	$(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_3$	CH_2OH	CH_2OH	2	2		F	F	

[表3]

表 1 (続き)

R1	R2	R3	R4	n1	n2	Py	X1	X2	m. p.
$(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_3$	$(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_3$	CH_2OH	CH_2OH	2	2		Cl	Cl	
$(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_3$	$(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_3$	CH_2OH	CH_2OH	2	2		Br	Br	
$\text{CH}(\text{CH}_3)-(\text{CH}_2)_9\text{CH}_3$	$\text{CH}(\text{CH}_3)-(\text{CH}_2)_9\text{CH}_3$	CH_2OH	CH_2OH	2	2		I	I	
$(\text{CH}_2)_8\text{C}-(\text{CH}_3)_3$	$(\text{CH}_2)_8\text{C}-(\text{CH}_3)_3$	CH_2OH	CH_2OH	2	2		I	I	
$(\text{CH}_2)_{12}\text{CH}_3$	$(\text{CH}_2)_{12}\text{CH}_3$	CH_2OH	CH_2OH	2	2		I	I	
$(\text{CH}_2)_{13}\text{CH}_3$	$(\text{CH}_2)_{13}\text{CH}_3$	CH_2OH	CH_2OH	1	1	p	Br	Br	194-197
$(\text{CH}_2)_{13}\text{CH}_3$	$(\text{CH}_2)_{13}\text{CH}_3$	CH_2OH	CH_2OH	2	2	p	Br	Br	NMR
$(\text{CH}_2)_{13}\text{CH}_3$	$(\text{CH}_2)_{13}\text{CH}_3$	CH_2OH	CH_2OH	2	2		I	I	
$(\text{CH}_2)_{14}\text{CH}_3$	$(\text{CH}_2)_{14}\text{CH}_3$	CH_2OH	CH_2OH	2	2		I	I	
$(\text{CH}_2)_{15}\text{CH}_3$	$(\text{CH}_2)_{15}\text{CH}_3$	CH_2OH	CH_2OH	1	1	p	I	I	132-135
$(\text{CH}_2)_{15}\text{CH}_3$	$(\text{CH}_2)_{15}\text{CH}_3$	CH_2OH	CH_2OH	2	2	p	I	I	NMR
$(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_3$	$(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_3$	CH_2OH	CH_2OH	2	2		I	I	
$(\text{CH}_2)_{17}\text{CH}_3$	$(\text{CH}_2)_{17}\text{CH}_3$	CH_2OH	CH_2OH	1	1	p	I	I	129-132
$(\text{CH}_2)_{17}\text{CH}_3$	$(\text{CH}_2)_{17}\text{CH}_3$	CH_2OH	CH_2OH	1	1	p	TsO	TsO	68-71
$(\text{CH}_2)_{17}\text{CH}_3$	$(\text{CH}_2)_{17}\text{CH}_3$	CH_2OH	CH_2OH	2	2	p	I	I	NMR
$(\text{CH}_2)_{17}\text{CH}_3$	$(\text{CH}_2)_{17}\text{CH}_3$	COOCH_3	COOCH_3	1	1	p	TsO	TsO	111-114

表1中のPy列は該化合物のピリジン環の置換位置を示し、oはortho位で置換することを、pはpara位で置換することを示す。X1およびX2列のTsOはトルエンスルホンオキシ基を、MsOはメタンスルホンオキシ基を示す。m. p. 列の数字は融点(単位degree)を示し、また、NMRは相当する実施例に ^1H -NMRのデータがあることを示す。

[0015] 本発明化合物(1)は、優れた殺菌活性を有しており、式(1)で表される化合物群から選ばれた1種以上の化合物を含有させることで、殺菌性組成物として用いることができる。また、それらは、少なくとも1種以上の他の殺菌剤と共に、殺菌性組成物として用いることができる。共に用いることができる殺菌剤として、特に制限はない。具体的には、例えば、塩化ベンザルコニウム、塩化ベンゼトニウム、塩化セチルピリジニウム、ポリヘキサメチレンビグアニジン塩酸塩、グルコン酸クロルヘキシジン等を挙げることができる。

発明の効果

[0016] 本発明によれば、殺菌活性に優れた新規なビス4級アンモニウム塩を得ることができる。また、本発明のビス4級アンモニウム塩化合物を担持または固定化することにより殺菌活性に優れた組成物を得ることができ、長期にわたってその殺菌活性を保持

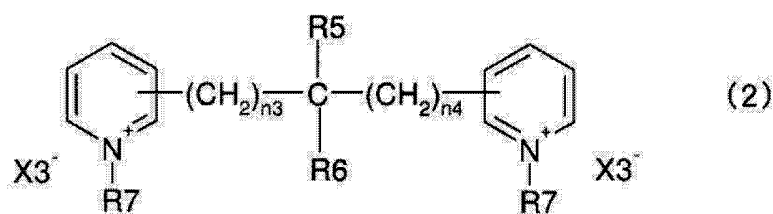
することができる。更に、本発明化合物(1)を1種以上、または、それらを、1種以上の他の殺菌剤と共に用い、一般的に知られた方法で製剤することで、優れた殺菌性組成物を得ることができる。

また、本発明の殺菌性組成物は、従来の第4級アンモニウム塩化合物が有する失活しやすい等の欠点を解消するとともに、従来より慣用されている塩化ベンザルコニウムと同等の殺菌活性を有し、しかも、第4級塩という人体に対する安全性も有しているので、殺菌剤としての様々な用途に好適に用いることができる。更に、本発明の殺菌性組成物は、製造が容易で、安定性が高く、薬害が少なく、しかも各種植物病原菌に対して優れた抗菌作用を示す。

発明を実施するための最良の形態

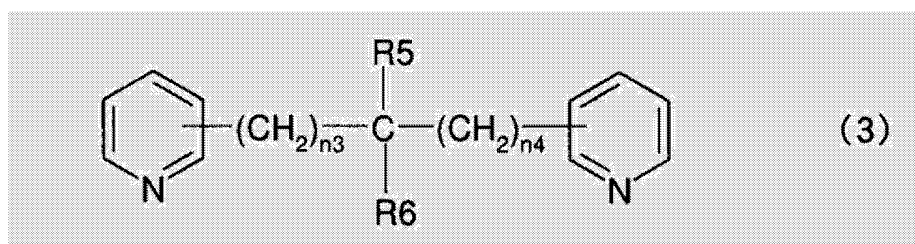
[0017] 本発明の化合物(1)は新規化合物であり、式(2)で表されるビス4級アンモニウム塩化合物の様に、ピリジン環の窒素上の置換基が同じである場合、すなわち、本発明の化合物(1)においてR1とR2が同じ場合、例えば、式(3)で表されるビスピリジル化合物と式(4)で表されるアルキルハライド化合物、アルキルスルホン酸アルキルエステルまたはアリールスルホン酸アルキルエステルを反応させることにより製造できる。

[0018] [化3]



〔式中、R5及びR6は、それぞれ独立に、ヒドロキシメチル基またはアルキルオキシカルボニル基を示す。R7は炭素数6～18のアルキル基を示す。n3及びn4は、それぞれ独立に、1～3の整数を示す。X3⁻はアニオン残基を示す。〕

[0019] [化4]



〔式中、R5及びR6は、それぞれ独立に、ヒドロキシメチル基またはアルキルオキシカルボニル基を示す。n3及びn4は、それぞれ独立に、1～3の整数を示す。〕

[0020] [化5]



〔式中、R7は、炭素数6～18のアルキル基を示す。X3は脱離基を示す。〕

式(2)及び式(4)において、X3で示されるハロゲン原子としては、例えば、塩素、臭素、ヨウ素等を挙げることができる。アルキルスルホニルオキシ基およびアリールスルホニルオキシ基としては、メタンスルホニルオキシ基、ベンゼンスルホニルオキシ基、トルエンスルホニルオキシ基等を挙げることができる。

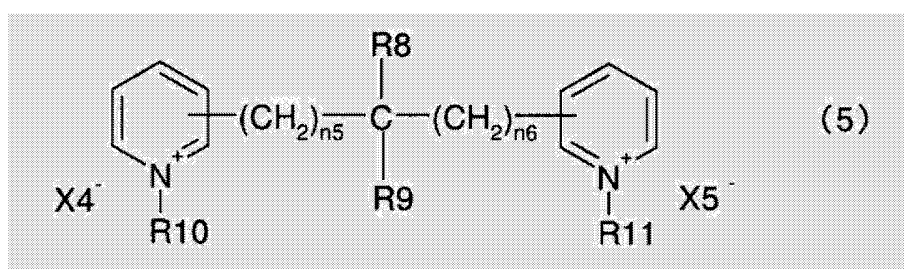
[0021] アルキルハライド化合物(4)の具体例としては、アルキル部分の炭素数が6～18であれば特に制限はないが、例えば、ヨウ化ヘキサン、ヨウ化オクタン、ヨウ化デカン、ヨウ化ドデカン、ヨウ化テトラデカン、ヨウ化ヘキサデカン、ヨウ化オクタデカン、臭化ヘキサン、臭化オクタン、臭化デカン、臭化ドデカン、臭化テトラデカン、臭化ヘキサデカン、臭化オクタデカン、塩化ヘキサン、塩化オクタン、塩化デカン、塩化ドデカン、塩化テトラデカン、塩化ヘキサデカン、塩化オクタデカン等を挙げることができる。アルキル部分は分岐していても良い。また、天然油脂に由来する炭素数の異なるアルキル化合物の混合物も使用できる。アルキルスルホン酸アルキルエステルまたはアリールスルホン酸アルキルエステル(4)の具体例としては、メタンスルホン酸ヘキシルエステル、ベンゼンスルホン酸ヘキシルエステル、トルエンスルホン酸ヘキシルエステル、メタンスルホン酸オクタンエステル、ベンゼンスルホン酸オクタンエステル、トルエンスルホン酸オクタンエステル、メタンスルホン酸デカンエステル、ベンゼンスルホン酸デカンエステル、トルエンスルホン酸デカンエステル、メタンスルホン酸ドデカンエステル、ベンゼンスルホン酸ドデカンエステル、トルエンスルホン酸ドデカンエステル

、ベンゼンスルホン酸テトラデカンエステル、トルエンスルホン酸テトラデカンエステル、ベンゼンスルホン酸ヘキサデカンエステル、トルエンスルホン酸ヘキサデカンエステル、ベンゼンスルホン酸オクタデカンエステル、トルエンスルホン酸オクタデカンエステル等を挙げることができる。

[0022] ビスピリジル化合物(3)とアルキルハライド化合物、アルキルスルホン酸アルキルエステルまたはアリールスルホン酸アルキルエステル(4)との反応は、通常、有機溶媒中にて、室温～150℃程度の温度下に行われ、1～24時間程度で終了する。ビスピリジル化合物(3)とアルキルハライド化合物(4)の使用割合は、特に制限はないが、通常、ビスピリジル化合物(3)1モルに対して、アルキルハライド化合物、アルキルスルホン酸アルキルエステルまたはアリールスルホン酸アルキルエステル(4)を2.0～4.0モル程度用いれば良い。有機溶媒としては、反応に不活性なものであれば、特に制限はないが、例えば、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等を挙げることができる。有機溶媒は必要に応じて2種類以上を併用しても良い。有機溶媒の使用量は特に制限はないが、通常、ビスピリジル化合物(3)の1～10倍モル程度とすればよい。この様にして得られるビス4級アンモニウム塩化合物(2)は、カラムクロマトグラフィー、再結晶等の通常の分離精製手段により、反応混合物から精製できる。

[0023] 式(5)で表されるビス4級アンモニウム塩化合物の様に、ピリジン環の窒素上の置換基が異なる場合、すなわち、本発明の化合物(1)においてR1とR2が異なる場合、例えば、式(3)で表されるビスピリジル化合物と式(6)で表されるアルキルハライド化合物を反応させ、式(7)で表されるモノ4級アンモニウム塩化合物を得た後、更に、式(8)で表されるアルキルハライド化合物を反応させることにより製造できる。

[0024] [化6]



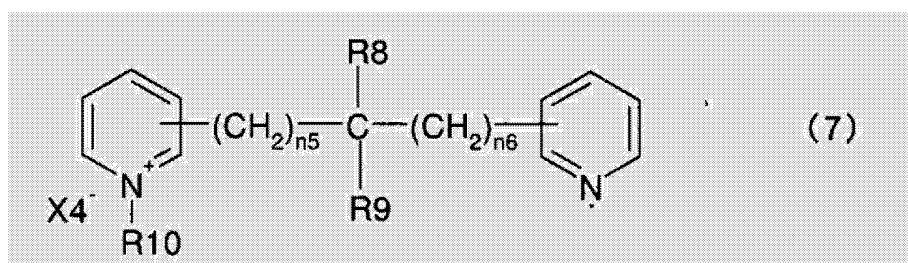
〔式中、R8及びR9は、それぞれ独立に、ヒドロキシメチル基またはアルキルオキシカルボニル基を示す。R10及びR11は、それぞれ独立に、炭素数6～18のアルキル基を示し、同じ炭素数のアルキル基でないことを示す。n5及びn6は、それぞれ独立に、1～3の整数を示す。X4⁻及びX5⁻は、それぞれ独立に、アニオン残基を示す。〕

[0025] [化7]



〔式中、R10は、炭素数6～18のアルキル基を示す。X4は脱離基を示す。〕

[0026] [化8]



〔式中、R8及びR9は、それぞれ独立に、ヒドロキシメチル基またはアルキルオキシカルボニル基を示す。R10は炭素数6～18のアルキル基を示す。n5及びn6は、それぞれ独立に、1～3の整数を示す。X4⁻はアニオン残基を示す。〕

[0027] [化9]



〔式中、R11は、炭素数6～18のアルキル基を示し、式(6)で示したR10と異なる炭素数のアルキル基であることを示す。X5は脱離基を示す。〕

式(5)、式(6)及び式(7)において、X4で示されるハロゲン原子としては、例えば、塩素、臭素、ヨウ素等を挙げることができる。式(5)及び式(8)において、X5で示されるハロゲン原子としては、例えば、塩素、臭素、ヨウ素等を挙げることができる。

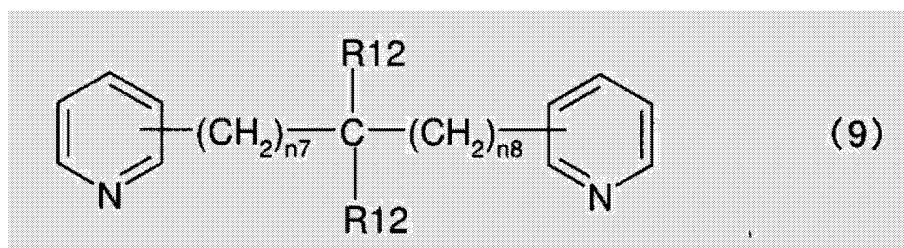
[0028] アルキルハライド化合物(6)及びアルキルハライド化合物(8)の具体例としては、アルキル部分の炭素数が6～18であれば特に制限はないが、例えば、ヨウ化ヘキサン、ヨウ化オクタン、ヨウ化デカン、ヨウ化ドデカン、ヨウ化テトラデカン、ヨウ化ヘキサデ

カン、ヨウ化オクタデカン、臭化ヘキサン、臭化オクタン、臭化デカン、臭化ドデカン、臭化テトラデカン、臭化ヘキサデカン、臭化オクタデカン、塩化ヘキサン、塩化オクタン、塩化デカン、塩化ドデカン、塩化テトラデカン、塩化ヘキサデカン、塩化オクタデカン等を挙げることができる。アルキル部分は分岐していても良い。また、天然油脂に由来する炭素数の異なるアルキル化合物の混合物も使用できる。

[0029] ビスピリジル化合物(3)とアルキルハライド化合物(6)との反応、及び、モノ4級アンモニウム塩化合物(7)とアルキルハライド化合物(8)との反応は、通常、有機溶媒中にて、室温～150℃程度の温度下に行われ、1～24時間程度で終了する。ビスピリジル化合物(3)とアルキルハライド化合物(6)との使用割合、及び、モノ4級アンモニウム塩化合物(7)とアルキルハライド化合物(8)との使用割合は、特に制限はないが、通常、ビスピリジル化合物(3) 1モルに対してアルキルハライド化合物(6)を2.0～4.0モル程度用いれば良く、又、モノ4級アンモニウム塩化合物(7) 1モルに対してアルキルハライド化合物(8)を2.0～4.0モル程度用いれば良い。有機溶媒としては、反応に不活性なものであれば、特に制限はないが、例えば、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等を挙げることができる。有機溶媒は、必要に応じて、2種類以上を併用しても良い。有機溶媒の使用量は特に制限はないが、通常、ビスピリジル化合物(3)又はモノ4級アンモニウム塩化合物(7)の1～10倍モル程度とすればよい。この様にして得られるビス4級アンモニウム塩化合物(5)は、カラムクロマトグラフィー、再結晶等の通常の分離精製手段により、反応混合物から精製できる。

[0030] 式(3)で表されるビスピリジル化合物は、例えば、式(9)で表されるビスピリジル化合物と還元剤を反応させることにより製造できる。

[0031] [化10]



[式中、R12はアルキルオキシカルボニル基を示す。n7及びn8は、それぞれ独立

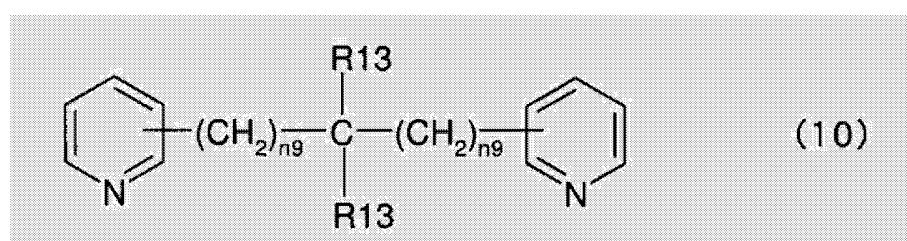
に、1～3の整数を示す。]

還元剤としては、例えば、水素化リチウムアルミニウムや水素化ホウ素ナトリウム等を挙げることができる。

[0032] ビスピリジル化合物(9)と還元剤との反応は、通常、有機溶媒中にて、室温以下の温度で行われ、通常1～24時間程度で終了する。ビスピリジル化合物(9)と還元剤との使用割合は、特に制限はないが、通常、ビスピリジル化合物(9)1モルに対して、還元剤を2.0～4.0モル程度用いれば良い。有機溶媒としては、反応に不活性なものであれば、特に制限はないが、例えば、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素等を挙げることができる。有機溶媒は、必要に応じて、2種類以上を併用しても良い。有機溶媒の使用量は特に制限はないが、通常、ビスピリジル化合物(9)の1～10倍モル程度とすればよい。この様にして得られるビスピリジル化合物(9)は、カラムクロマトグラフィー、再結晶等の通常分離精製手段により、反応混合物から精製できる。

[0033] 式(10)で表されるビスピリジル化合物の様に、式(9)において n_7 と n_8 が等しい化合物の場合、例えば、式(11)で表される活性メチレン基を有する化合物と式(12)で表されるピリジルアルキルハライド化合物を塩基の存在下で反応させることによって製造できる。

[0034] [化11]



[式中、R13はアルキルオキシカルボニル基を示す。 n_9 は1～3の整数を示す。]

[0035] [化12]



[式中、R13はアルキルオキシカルボニル基を示す。]

[0036] [化13]



[式中、n9は1～3の整数を示す。Y1はハロゲン原子を示す。]

式(12)において、Y1で示されるハロゲン原子としては、塩素、臭素、ヨウ素等を挙げることができる。

[0037] 活性メチレン基を有する化合物(11)の具体例としては、例えば、マロン酸ジメチルエステル、マロン酸ジエチルエステル等を挙げることができる。ピリジルアルキルハライド化合物(12)の具体例としては、ピコリルクロライド、ピコリルブロマイド、ピコリルアイオダイド、ピリジリエチルクロライド、ピリジリエチルブロマイド、ピリジリエチルアイオダイド、ピリジルプロピルクロライド、ピリジルプロピルブロマイド、ピリジルプロピルアイオダイド等を挙げることができる。

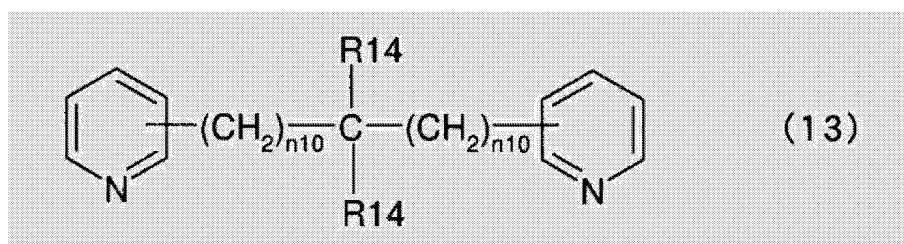
[0038] 塩基としては、例えば、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、カリウム-*t*-ブトキシド等のアルコキシ金属塩、水素化ナトリウム、水素化カリウム等の水素化金属塩、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸セシウム等の炭酸塩、トリエチルアミン、ジイソプロピルエチルアミン、1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]ウンデック-7-エン、1, 5-ジアザビシクロ[4. 3. 0]ノン-5-エン等の第3級アミン類、4-ジメチルアミノピリジン等の含窒素芳香族化合物等が挙げることができる。

[0039] 活性メチレン基を有する化合物(11)とピリジルアルキルハライド化合物(12)との反応は、通常、有機溶媒中にて、室温～150℃程度の温度下に行われ、1～24時間程度で終了する。活性メチレン基を有する化合物(11)とピリジルアルキルハライド化合物(12)との使用割合は、特に制限はないが、通常、活性メチレン基を有する化合物(11)1モルに対して、ピリジルアルキルハライド化合物(12)を2.0～4.0モル程度用いれば良い。塩基の使用割合は、特に制限はないが、通常、活性メチレン基を有する化合物(11)1モルに対して、1.0～2.0モル程度用いれば良い。有機溶媒としては、反応に不活性なものであれば、特に制限はないが、例えば、メチルアルコール

ル、エチルアルコール、t-ブチルアルコール等のアルコール類、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等を挙げることができる。有機溶媒は、必要に応じて、2種類以上を併用しても良い。有機溶媒の使用量は特に制限はないが、通常、活性メチレン基を有する化合物(11)の1～10倍モル程度とすればよい。この様にして得られるビスピリジル化合物(10)は、カラムクロマトグラフィー、再結晶等の通常の分離精製手段により、反応混合物から精製できる。

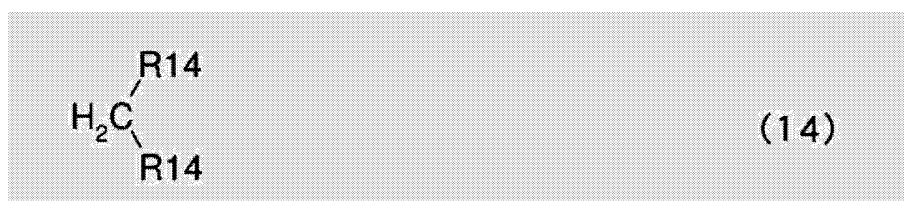
[0040] 式(13)で表されるビスピリジル化合物の様に、式(9)において n_7 と n_8 が等しい化合物の場合、例えば、式(14)で表される活性メチレンを有する化合物と式(15)で表されるアルケニルピリジン化合物を塩基の存在下で反応させることによっても製造できる。

[0041] [化14]



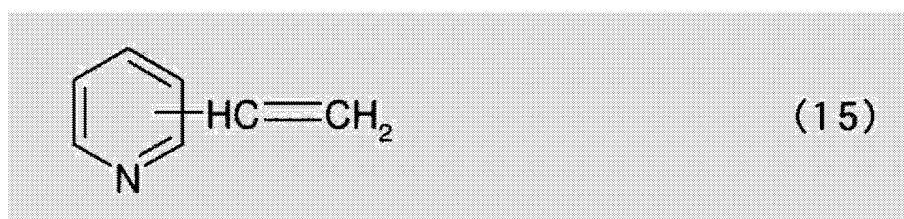
[式中、R14はアルキルオキシカルボニル基を示す。n10は2を示す。]

[0042] [化15]



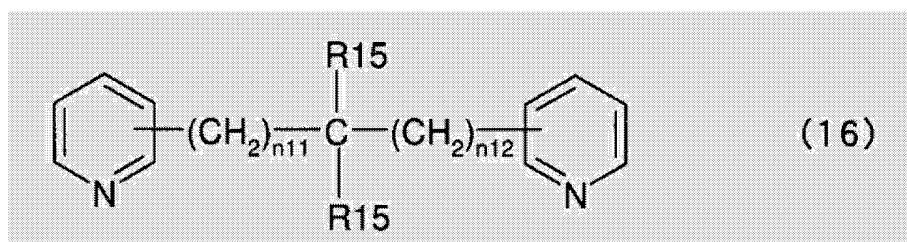
[式中、R14はアルキルオキシカルボニル基を示す。]

[0043] [化16]



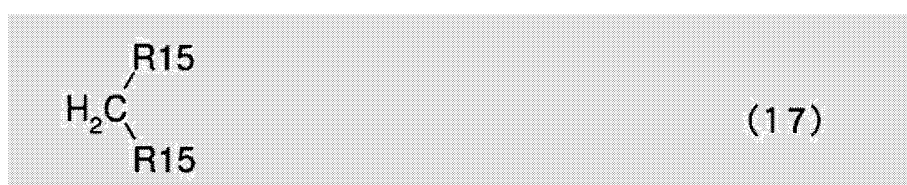
- [0044] 活性メチレン基を有する化合物(14)の具体例としては、例えば、マロン酸ジメチルエステル、マロン酸ジエチルエステル等を挙げることができる。
- [0045] 塩基としては、例えば、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、カリウム t -ブトキシド等のアルコキシ金属塩、水素化ナトリウム、水素化カリウム等の水素化金属塩、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸セシウム等の炭酸塩、トリエチルアミン、ジイソプロピルエチルアミン、1, 8-ジアザビスクロ[5. 4. 0]ウンデック-7-エン、1, 5-ジアザビスクロ[4. 3. 0]ノン-5-エン等の第3級アミン類、4-ジメチルアミノピリジン等の含窒素芳香族化合物等を挙げることができる。
- [0046] 活性メチレン基を有する化合物(14)とアルケニルピリジン(15)との反応は、通常、有機溶媒中にて、室温～150℃程度の温度下に行われ、1～24時間程度で終了する。活性メチレン基を有する化合物(14)とアルケニルピリジン(15)との使用割合は、特に制限はないが、通常、活性メチレン基を有する化合物(14) 1モルに対して、アルケニルピリジン(15)を2. 0～4. 0モル程度用いれば良い。塩基の使用割合は特に制限はないが、通常、活性メチレン基を有する化合物(14) 1モルに対して、0. 01～2. 0モル程度用いれば良い。有機溶媒としては、反応に不活性なものであれば、特に制限はないが、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、 t -ブタノール等のアルコール類、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等を挙げることができる。有機溶媒は、必要に応じて、2種類以上を併用しても良い。有機溶媒の使用量は特に制限はないが、通常、活性メチレン基を有する化合物(14)の1～10倍モル程度とすればよい。この様にして得られるビスピリジル化合物(13)は、カラムクロマトグラフィー、再結晶等の通常の分離精製手段により、反応混合物から精製できる。
- [0047] 式(16)で表されるビスピリジル化合物の様に、式(9)において n_7 と n_8 が異なる化合物の場合、例えば、式(17)で表される活性メチレンを有する化合物と式(18)で表されるピリジアルキルハライド化合物を塩基の存在下で反応させることにより式(19)で表されるピリジル化合物を得た後、塩基の存在下、化合物(20)で表されるピリジアルキルハライド化合物を反応させることにより製造できる。

[0048] [化17]



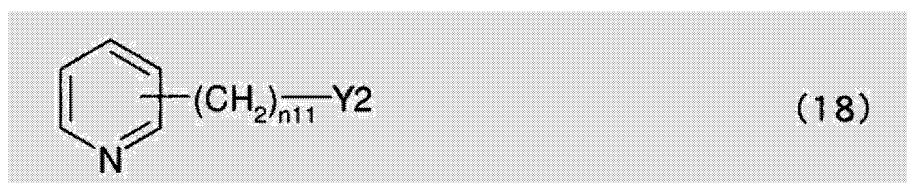
〔式中、R15はアルキルオキシカルボニル基を示す。n11及びn12は、それぞれ独立に、1～3の整数を示し、同じ整数でないことを示す。〕

[0049] [化18]



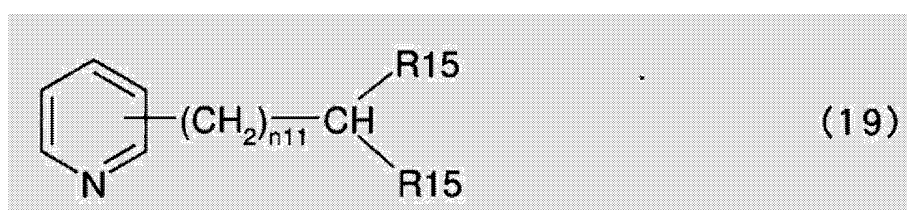
〔式中、R15はアルキルオキシカルボニル基を示す。〕

[0050] [化19]



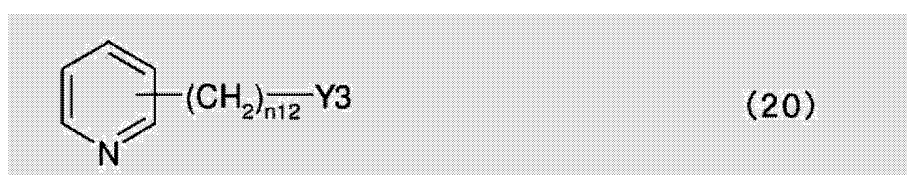
〔式中、n11は1～3の整数を示す。Y2はハロゲン原子を示す。〕

[0051] [化20]



〔式中、R15はアルキルオキシカルボニル基を示す。n11は1～3の整数を示す。〕

[0052] [化21]



〔式中、n12は1～3の整数を示し、式(18)で示したn11と異なる整数であることを

示す。Y3はハロゲン原子を示す。]

式(18)において、Y2で示されるハロゲン原子としては、例えば、塩素、臭素、ヨウ素等を挙げることができる。式(20)において、Y3で示されるハロゲン原子としては、例えば、塩素、臭素、ヨウ素等を挙げることができる。

- [0053] ピリジルアルキルハライド化合物(18)及び(20)の具体例としては、例えば、ピコリクロライド、ピコリルブロマイド、ピコリルアイオダイド、ピリジルエチルクロライド、ピリジルエチルブロマイド、ピリジルエチルアイオダイド、ピリジルプロピルクロライド、ピリジルプロピルブロマイド、ピリジルプロピルアイオダイド等を挙げることができる。
- [0054] 塩基としては、例えば、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、カリウム-*t*-ブトキシド等のアルコキシ金属塩、水素化ナトリウム、水素化カリウム等の水素化金属塩、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸セシウム等の炭酸塩、トリエチルアミン、ジイソプロピルエチルアミン、1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]ウンデック-7-エン、1, 5-ジアザビシクロ[4. 3. 0]ノン-5-エン等の第3級アミン類、4-ジメチルアミノピリジン等の含窒素芳香族化合物等を挙げることができる。
- [0055] 活性メチレン基を有する化合物(17)とピリジルアルキルハライド化合物(18)との反応は、通常、有機溶媒中にて、0℃～100℃程度の温度下に行われ、1～24時間程度で終了する。ピリジル化合物(19)とピリジルアルキルハライド化合物(20)との反応は、通常、有機溶媒中にて、室温～150℃程度の温度下に行われ、1～24時間程度で終了する。ピリジル化合物(17)とピリジルアルキルハライド化合物(18)との使用割合は、特に制限はないが、通常、活性メチレン基を有する化合物(17)1モルに対して、ピリジルアルキルハライド化合物(18)を1. 0～2. 0モル程度用いれば良い。ピリジル化合物(19)とピリジルアルキルハライド化合物(20)との使用割合は、特に制限はないが、ピリジル化合物(19)を単離しない場合、通常、活性メチレン基を有する化合物(17)1モルに対して、ピリジルアルキルハライド化合物(20)を1. 0～2. 0モル程度用いれば良く、ピリジル化合物(19)を単離する場合、通常、ピリジル化合物(19)1モルに対して、ピリジルアルキルハライド化合物(20)を1. 0～2. 0モル程度用いれば良い。塩基の使用割合は、特に制限はないが、通常、活性メチレン基を有する化合物(17)1モルに対して、1. 0～2. 0モル程度用いれば良い。

[0056] 有機溶媒としては、反応に不活性なものであれば、特に制限はないが、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、*t*-ブチルアルコール等のアルコール類、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等を挙げることができる。有機溶媒は、必要に応じて、2種類以上を併用しても良い。有機溶媒の使用量は特に制限はないが、通常、活性メチレン基を有する化合物(17)の1～10倍モル程度とすればよい。この様にして得られるビスピリジル化合物(16)は、カラムクロマトグラフィー、再結晶等の通常の分離精製手段により、反応混合物から精製できる。

[0057] 本発明の化合物(1)においては、その分子中のX1⁻およびX2⁻で示されるアニオンを、必要に応じて、一般的な処理方法により、他のアニオンに交換することができる。該アニオンとしては、例えば、ヨウ素、臭素、塩素、フッ素、ヨウ素酸、臭素酸、塩素酸、過ヨウ素酸、過塩素酸、硫酸、塩酸、リン酸等の無機酸から誘導されるアニオン、蟻酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、イソ酪酸、吉草酸、イソ吉草酸、ピバル酸、オクタン酸、オクチル酸、デカン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、蔞酸、マロン酸、琥珀酸、グルタル酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イソクロトン酸、ソルビン酸、オレイン酸、エライジン酸、マレイン酸、シトラコン酸、メサコン酸等の脂肪酸、乳酸、リンゴ酸、クエン酸、グルコン酸等のヒドロキシ酸類、ピルビン酸等のオキソ酸類、安息香酸、フタル酸、ナフタレンカルボン酸等の芳香族カルボン酸類、フランカルボン酸、ピリジンカルボン酸等の複素環式カルボン酸類、アミノ酸類、メタン(アルキル)スルホン酸、アルキルベンゼンスルホン酸等の有機スルホン酸類、エリソルビン酸、アスコルビン酸、デヒドロ酢酸等の各種有機酸から誘導されるアニオン等を挙げることができる。また、アルコール類、フェノレート類、その他の水酸基含有有機化合物もアニオン源となり得る。

[0058] 本発明の化合物(1)は、そのまま、粉末状態で用いてもよい。本発明の化合物(1)の粉末を適当な溶媒、例えば、水、アルコール類等に溶解又は分散し、液状にして用いても良い。この時、適宜カチオン系及びノニオン系界面活性剤を添加し使用することも可能である。この液状物は、紙、セラミックス、ガラス、金属、木材、合成樹脂(ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリエステル、ポリアミド、ポリアクリレート

、ポリウレタン、ポリビニルクロライド等)、繊維類(木綿、麻、絹、ウール、羽毛等)等の基材の1種又は2種以上で構成された各種物品の表面に塗布又は噴霧あるいは、浸漬、加圧注入等の処理をして用いることができる。可能であれば、混練して使用することも出来る。また、そのまま消毒用殺菌液として用いることもできる。更には、本発明の化合物(1)を各種合成樹脂に練りこみ、糸、繊維、フィルム、シート、粒子その他の任意の形状に成形して用いることもできる。

[0059] 本発明の化合物(1)は、殺菌性能を要求される各種用途において、従来の4アンモニウム塩と同様に使用できる。具体的な用途としては、例えば、上水、冷却水、スライムコントロール、プール、漁網、船底、水中構造物、食品包装材、建材、農業用資材、医療品、医薬部外品、消毒剤、口腔用材(歯ブラシ、練り歯磨き等)、眼鏡フレーム、衣料品、家庭用品等を挙げることができる。また本発明の化合物は、pH調整緩衝剤、凍結防止剤、香料、消泡剤、他の工業用殺菌剤等を添加して使用することも出来る。他の工業用殺菌剤としては、ハロゲン化フェノール、クレゾール、2, 4, 5, 6-テトラクロロイソフタルニトリル、ジヨードメチルー-p-トリスルホン、4-クロロフェニルー-3-ヨードプロパルギルホルマール、3-ヨード-2-プロパルギルブチルカーバメート、N, N'-ジメチルーN-フェニルー(N'-フルオロジクロロメチルチオ)スルファミド、2-ブロモ-2-ニトロ-1, 3-プロパンジオール、1, 2-ベンツイソチアゾリン-3-オン、2-(4-チオシアノメチルチオ)ベンゾチアゾール、2-メトキシカルボニルアミノベンツイミダゾール、2-n-オクチルー4-イソチアゾリン-3-オン、4, 5-ジクロロ-2-n-オクチルー4-イソチアゾリン-3-オン、2, 3, 5, 6-テトラクロロ-4-(メチルスルホニル)ピリジン、2-メチルー4-イソチアゾリン-3-オン、5-クロロ-2-メチルー4-イソチアゾリン-3-オン、2, 2-ジブロモ-3-ニトロプロピオンアミド、1, 2-ジブロモ-2, 4-ジシアノブタン、4, 5-ジクロロ-1, 2-ジチオール-3-オン、メチレンビスチオシアネート、ビストリメチルスルホン、1, 2-ビスブロモ-4-アセトキシ-2-ブテン、3, 3, 4, 4-テトラクロロテトラヒドロキシチオフェン-1, 1-ジオキシド、塩化ベンザルコニウム、塩化ベンゼトニウム、塩化セチルピリジニウム、ポリヘキサメチレンビグアニジン塩酸塩、グルコン酸クロルヘキシジン、メチレンビスチオシアネート、2-ブロモ-2-ニトロ-1, 3-ジアセトキシプロパン、2, 2-

ジブロモ-2-ニトロエタノール、2-(4-チアゾリル)ベンゾイミダゾール、2-(4-チオシアノメチルチオ)ベンゾチアゾール、2-ピリジンチオール亜鉛-1-オキシド、ピリジンチオール-1-オキシドナトリウム、 α [2-(4-クロロフェニル)エチル]- α -(1,1-ジメチルエチル)-1H-1,2,4-トリアゾール-1-エタノール、N'-(3,4-ジクロロフェニル)-N,N-ジメチルウレア、2-メチルチオ-4-トリブチルアミノ-6-シクロプロピルアミノ-S-トリアジン等公知の化合物を挙げることが出来る。

[0060] また、本発明のビス4級アンモニウム塩化合物を適切な材料に担持または固定化して使用することも可能である。かかる材料は無機材料、とりわけ多孔質の無機材料であることが好ましく、その具体例として、ソーダ石灰ガラス、鉛ガラス、硼珪酸ガラス、結晶ガラス、板ガラス、多孔質ガラス、発泡ガラス等のガラス質材料、シリカ、アルミナ、タルク、クレイ、マイカ、アスベスト、炭酸カルシウム、水酸化アルミニウム、活性炭、鉄、酸化チタン、硫酸バリウム、等を挙げることができる。これらの中でも、ガラス質材料が好ましく、ソーダ石灰ガラス、鉛ガラスまたは硼珪酸ガラスが特に好ましい。無機材料は1種を単独で使用することも2種以上を併用することも可能である。担持または固定化は、例えば、上記無機材料の粉末と本発明の式(2)で表されるビス4級アンモニウム塩化合物を混合することにより行うことができる。無機材料と本発明の化合物の混合割合は特に制限されないが、通常は無機材料100重量部に対して本発明の化合物を0.1~1重量部程度使用すればよい。

[0061] 本発明のビス4級アンモニウム塩化合物をガラス粉末と混合する場合に、トリ低級アルコキシシランを併用することができ、ガラス粉末とトリ低級アルコキシシランとを反応させることによってガラス粉末の表面を活性化させた後に、本発明の化合物を担持または固定化することが好ましい。このトリ低級アルコキシシランによるガラス粉末表面の活性化は公知の方法を用いて行うことができる。また、活性化を行う前にガラス粉末を脱脂処理することも可能である。ガラス粉末を用いる場合にその粒径は特に制限されないが、100 μ m~50mm程度が担持または固定化のために適切である。また、ガラス粉末とトリ低級アルコキシシランとの割合は特に制限されず、通常はガラス粉末100重量部に対してトリ低級アルコキシシランが0.1~5重量部程度である。

[0062] なお、トリ低級アルコキシシランは公知のものを使用することができる。本発明にお

いて好適し使用できるトリ低級アルコキシシランの例として、トリメトキシシラン、トリエトキシシランを挙げることができる。また、トリ低級アルコキシシランを適切な溶媒に溶解して用いることもでき、このようなトリ低級アルコキシシランを溶解する溶媒の例としては、水及びメタノール、エタノール等の低級アルコールが挙げられる。

上記のようにして得られた本発明の化合物を担持または固定化した無機材料粉末は、粒状、ペレット状、フィルム状、シート状、繊維又は糸状、等の任意の形状に成形して使用することが可能である。

[0063] また、本発明においては、上記のように担持または固定化したビス4級アンモニウム塩化合物及び式(1)で表されるビス4級アンモニウム塩化合物の何れかを単独で殺菌性組成物として使用することも可能であり、また、それらを混合することによって殺菌性組成物とすることも可能である。更に、本発明の殺菌性組成物に、塩化ベンザルコニウム、塩化ベンゼトニウム、塩化セチルピリジニウム、ポリヘキサメチレンビグアニジン塩酸塩及びグルコン酸クロルヘキシジン等の化合物を公知の方法を用いて含有させて殺菌組成物として使用することもできる。

[0064] 以下に、実施例及び試験例を挙げ、本発明を具体的に説明するが、何らこれらに限定されるものではない。

実施例 1

[0065] メタノール(100ml)とナトリウム(2.76g, 0.12gatom)から調整したナトリウムメトキシド溶液にジメチルマロネート(15.84g, 0.12mol)、4-ビニルピリジン(25.2g, 0.24mol)を順次加え、5時間加熱還流した。反応液を濃縮し、残留物に1N塩酸を加えpH1とした後、酢酸エチルで抽出した。水層は水酸化ナトリウム水溶液でpH9に調整後、酢酸エチルで抽出し、硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を濃縮後、残留物をカラムクロマトグラフィーで精製し、ジメチル[ビス(4-ピリジルエチル)]マロネート(15.64g)を得た。

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, \delta): 2.26(\text{m}, 4\text{H}), 2.56(\text{m}, 4\text{H}), 3.75(\text{s}, 6\text{H}), 7.11(\text{d}, J=4.8\text{Hz}, 4\text{H}), 8.51(\text{d}, J=4.8\text{Hz}, 4\text{H})$.

実施例 2

[0066] 水素化アルミニウムリチウム(1.78g, 0.047mol)のTHF(80ml)の分散液を5℃

に冷却した後、ジメチル[ビス(4-ピリジリエチル)]マロネート(8.05g, 0.023mol)のTHF溶液を滴下した。滴下後、反応液を室温に戻し、7時間攪拌した。攪拌後、少量の水を加え、2時間攪拌した。反応液をろ過後、ろ液を濃縮した。残渣をカラムクロマトグラフィーで精製し、2,2-[ビス(4-ピリジリエチル)]プロパンジオール(4.47g)を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ): 1.68 (m, 4H), 2.62 (m, 4H), 3.67 (s, 4H), 7.12 (d, $J=6.6\text{Hz}$, 4H), 8.46 (d, $J=6.6\text{Hz}$, 4H).

実施例 3

[0067] 水素化アルミニウムリチウム(0.33g, 8.7mmol)のTHF(20ml)の分散液を 5°C に冷却した後、ジメチル[ビス(2-ピリジリエチル)]マロネート(8.05g, 0.023mol)のTHF溶液を滴下した。滴下後、反応液を室温に戻し、7時間攪拌した。攪拌後、少量の水を加え、2時間攪拌した。反応液をろ過後、ろ液を濃縮した。残渣をカラムクロマトグラフィーで精製し、2,2-[ビス(2-ピリジリエチル)]プロパンジオール(0.71g)を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ): 1.84 (t, $J=7.2\text{Hz}$, 4H), 1.98 (brs, 2H), 2.85 (t, $J=7.2\text{Hz}$, 4H), 3.64 (s, 4H), 7.10–7.19 (m, 4H), 7.60 (m, 2H), 8.50 (m, 4H).

実施例 4

[0068] 2,2-[ビス(4-ピリジリエチル)]プロパンジオール(0.34g, 1.1mmol)のDMF(4ml)溶液に1-ヨウ化ヘキサン(0.70g, 3.3mmol)を加え、 80°C にて25時間加熱した。反応液を減圧で濃縮した後、残渣した油状物をアセトン、酢酸エチルで順次洗浄した後、カラムクロマトグラフィーで精製し、油状物として2,2-[ビス[(1-ヘキシルピリジニウムアイオダイド)-4-イルエチル]プロパンジオール(0.54g)を得た。

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO}-d_6$, δ): 0.44 (m, 6H), 0.58 (m, 12H), 1.15 (m, 4H), 1.47 (m, 4H), 2.07 (brs, 1H), 2.12 (m, 4H), 2.14 (brs, 1H), 2.97 (m, 4H), 4.13 (t, $J=8.2\text{Hz}$, 4H), 7.64 (d, $J=7.4\text{Hz}$, 4H), 7.57 (d, $J=7.4\text{Hz}$, 4H).

実施例 5

- [0069] 1-ヨウ化ヘキサンに代えて1-ヨウ化オクタンを用い、2, 2-[ビス(4-ピリジルエチル)]プロパンジオールとの反応を実施例4と同様にして行い、2, 2-{ビス[(1-オクチルピリジニウムアイオダイド)-4-イルエチル]プロパンジオールを得た。

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO}-d_6$, δ): 0.43 (m, 6H), 0.83 (m, 20H), 1.17 (m, 4H), 1.48 (m, 4H), 2.10 (brs, 1H), 2.15 (brs, 1H), 2.51 (m, 4H), 2.96 (m, 4H), 4.14 (t, $J=8.0\text{Hz}$, 4H), 7.66 (d, $J=6.8\text{Hz}$, 4H), 8.56 (d, $J=6.8\text{Hz}$, 4H).

実施例 6

- [0070] 1-ヨウ化ヘキサンに代えて1-ヨウ化デカンを用い、2, 2-[ビス(4-ピリジルエチル)]プロパンジオールとの反応を実施例4と同様にして行い、2, 2-{ビス[(1-デシルピリジニウムアイオダイド)-4-イルエチル]プロパンジオールを得た。

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO}-d_6$, δ): 0.75 (m, 6H), 1.15 (m, 32H), 1.50 (m, 4H), 1.83 (m, 4H), 2.45 (brs, 1H), 2.48 (brs, 1H), 3.30 (m, 4H), 4.51 (m, 4H), 8.02 (d, $J=5.8\text{Hz}$, 4H), 8.95 (d, $J=5.8\text{Hz}$, 4H).

実施例 7

- [0071] 1-ヨウ化ヘキサンに代えて2, 2-[ビス(4-ピリジルエチル)]プロパンジオールとの反応を1-ヨウ化ドデカンを用い、2, 2-[ビス(4-ピリジルエチル)]プロパンジオールとの反応を実施例4と同様にして行い、2, 2-{ビス[(1-ドデシルピリジニウムアイオダイド)-4-イルエチル]プロパンジオールを得た。

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO}-d_6$, δ): 0.84 (m, 6H), 1.22 (m, 28H), 1.33 (m, 4H), 1.76 (m, 4H), 1.88 (m, 4H), 2.50 (brs, 2H), 2.89 (m, 4H), 3.31 (m, 4H), 3.66 (m, 4H), 4.54 (m, 4H), 8.07 (d, $J=6.2\text{Hz}$, 4H), 8.99 (d, $J=6.2\text{Hz}$, 4H).

実施例 8

- [0072] 1-ヨウ化ヘキサンに代えて1-臭化テトラデカンを用い、2, 2-[ビス(4-ピリジルエチル)]プロパンジオールとの反応を実施例4と同様にして行い、2, 2-{ビス[(1

ーテトラデシルピリジニウムブロマイド)ー4ーイルエチル]プロパンジオールを得た。

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO}-d_6$, δ): 0.83 (t, $J=7.0\text{Hz}$, 6H), 1.22 (m, 30H), 1.55 (m, 4H), 1.87 (m, 4H), 2.51 (m, 4H), 2.90 (m, 4H), 3.32 (m, 2H), 4.54 (m, 4H), 4.62 (m, 2H), 8.06 (d, $J=7.4\text{Hz}$, 4H), 9.00 (d, $J=7.4\text{Hz}$, 4H).

実施例 9

[0073] 1ーヨウ化ヘキサンに代えて1ーヨウ化ヘキサデカンを用い、2, 2ー[ビス(4ーピリジルエチル)]プロパンジオールとの反応を実施例4と同様にして行い、2, 2ー{ビス[(1ーヘキサデシルピリジニウムアイオダイド)ー4ーイルエチル]プロパンジオールを得た。

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO}-d_6$, δ): 0.84 (t, $J=6.8\text{Hz}$, 6H), 1.22 (m, 44H), 1.33 (m, 4H), 1.73 (m, 4H), 1.88 (m, 4H), 2.49 (brs, 2H), 2.88 (m, 4H), 3.32 (m, 4H), 3.66 (m, 4H), 4.54 (t, $J=7.8\text{Hz}$, 4H), 8.10 (d, $J=7.2\text{Hz}$, 4H), 8.98 (d, $J=7.2\text{Hz}$, 4H).

実施例 10

[0074] 1ーヨウ化ヘキサンに代えて1ーヨウ化オクタデカンを用い、2, 2ー[ビス(4ーピリジルエチル)]プロパンジオールとの反応を実施例4と同様にして行い、2, 2ー{ビス[(1ーオクタデシルピリジニウムアイオダイド)ー4ーイルエチル]プロパンジオールを得た。

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO}-d_6$, δ): 0.83 (t, $J=7.0\text{Hz}$, 6H), 1.22 (m, 52H), 1.33 (m, 4H), 1.78 (m, 4H), 1.88 (m, 4H), 2.48 (m, 4H), 2.88 (m, 4H), 3.30 (m, 4H), 3.65 (m, 2H), 4.53 (m, 4H), 8.03 (d, $J=7.0\text{Hz}$, 2H), 8.09 (d, $J=7.0\text{Hz}$, 2H), 8.96 (d, $J=7.0\text{Hz}$, 2H), 8.98 (d, $J=7.0\text{Hz}$, 2H).

実施例 11

[0075] 1ーヨウ化オクタンを用い、2, 2ー[ビス(2ーピリジルエチル)]プロパンジオールとの反応を実施例4と同様にして行い、2, 2ー{ビス[(1ーオクチルピリジニウムアイオダイド)ー2ーイルエチル]プロパンジオールを得た。

^1H -NMR(DMSO- d_6 , δ): 0.29(m, 6H), 0.65(m, 20H), 1.12(m, 4H), 1.30(m, 4H), 2.01(brs, 1H), 2.26(brs, 1H), 2.60–2.94(m, 8H), 4.05(m, 4H), 6.78–6.81(m, 2H), 7.31–7.58(m, 2H), 7.98(d, $J=8.5\text{Hz}$, 2H), 8.43–8.49(m, 2H).

実施例 12

[0076] ジメチルマロネート12.3gをDMF150mlに溶かした溶液中に60%NaH9.0gを5℃以下で添加した。室温で4時間攪拌した後、 γ -クロロメチルピリジン35gを0℃以下で添加し、一晩室温で攪拌した。反応液を氷水中に添加したものを酢酸エチルで抽出し、抽出液を食塩水で洗浄、硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を減圧で除去して得た残渣をカラムクロマトグラフィーで精製し、ジメチル[ビス(4-ピリジルメチル)]マロネート21.0gを得た。

mp[94.0～97.0℃]

^1H -NMR(CDCl_3 , δ): 3.20(s, 4H), 3.67(s, 6H), 7.04(d, 4H), 8.52(d, 4H)

実施例 13

[0077] 水素化アルミニウムリチウム2.89gのTHF(80ml)の分散液を0℃に冷却した後、ジメチル[ビス(4-ピリジルメチル)]マロネート8.0gのTHF溶液を滴下した。滴下後、反応液を室温に戻し、一晩攪拌した。攪拌後、少量の水を加え、2時間攪拌した。反応液をろ過後、ろ液を濃縮した。残渣をカラムクロマトグラフィーで精製し、2,2-[ビス(4-ピリジルメチル)]プロパンジオール(3.26g)を得た。

mp[167.0～170.0℃]

^1H -NMR(DMSO- d_6 , δ): 2.64(s, 4H), 2.93(d, 4H), 4.81(t, 2H), 7.27(d, 4H), 8.44(d, 4H)

実施例 14

[0078] 2,2-[ビス(4-ピリジルメチル)]プロパンジオール0.3gのDMF(4ml)溶液に1-ヨウ化オクタン0.83gを加え、80℃にて一晩加熱した。反応液を減圧で濃縮した後得た残渣をアセトンおよびジエチルエーテルで洗浄し、2,2-ビス[(1-オクチルピリジニウムアイオダイド)-4-イルメチル]プロパンジオール0.32gを得た。

mp[149. 0~152. 0°C]

¹H-NMR(DMSO-d₆, δ): 0. 85(t, 6H), 1. 10~1. 40(m, 20H), 1. 70~2. 10(m, 4H), 2. 97(s, 4H), 3. 01(d, 4H), 4. 54(t, 4H), 5. 11(t, 2H), 7. 98(d, 4H), 8. 99(d, 4H)

実施例 15

- [0079] 1-ヨウ化オクタンに代えて1-ヨウ化デカン0. 93gを用い、2, 2-[ビス(4-ピリジルメチル)]プロパンジオール0. 3gとの反応を実施例14と同様に行い、2, 2-ビス[(1-デシルピリジニウムアイオダイド)-4-イルメチル]プロパンジオール0. 68gを得た。

mp[157. 0~162. 0°C]

¹H-NMR(DMSO-d₆, δ): 0. 85(t, 6H), 1. 10~1. 40(m, 28H), 1. 70~2. 10(m, 4H), 2. 97(s, 4H), 3. 01(d, 4H), 4. 54(t, 4H), 5. 12(t, 2H), 7. 97(d, 4H), 8. 98(d, 4H)

実施例 16

- [0080] 1-ヨウ化オクタンに代えて1-ヨウ化ドデカン1. 03gを用い、2, 2-[ビス(4-ピリジルメチル)]プロパンジオール0. 3gとの反応を実施例14と同様に行い、2, 2-ビス[(1-ドデシルピリジニウムアイオダイド)-4-イルメチル]プロパンジオール0. 76gを得た。

mp[140. 0~143. 0°C]

¹H-NMR(DMSO-d₆, δ): 0. 85(t, 6H), 1. 10~1. 40(m, 36H), 1. 70~2. 10(m, 4H), 2. 98(brs, 4H), 3. 01(d, 4H), 4. 54(t, 4H), 5. 12(t, 2H), 7. 98(d, 4H), 8. 98(d, 4H)

実施例 17

- [0081] 1-ヨウ化オクタンに代えて1-臭化テトラドデカン0. 96gを用い、2, 2-[ビス(4-ピリジルメチル)]プロパンジオール0. 3gとの反応を実施例14と同様に行い、2, 2-ビス[(1-テトラデシルピリジニウムブロマイド)-4-イルメチル]プロパンジオール0. 77gを得た。

mp[194. 0~197. 0°C]

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , δ): 0.85 (t, 6H), 1.10~1.40 (m, 44H), 1.70~2.10 (m, 4H), 2.90~3.10 (m, 8H), 4.55 (t, 4H), 5.15 (brs, 2H), 7.99 (d, 4H), 9.01 (d, 4H)

実施例 18

- [0082] 1-ヨウ化オクタンに代えて1-ヨウ化ヘキサデカン1.22gを用い、2,2-[ビス(4-ピリジルメチル)]プロパンジオール0.3gとの反応を実施例14と同様にして行い、2,2-ビス[(1-ヘキサデシルピリジニウムアイオダイド)-4-イルメチル]プロパンジオール0.99gを得た。

mp[132.0~135.0°C]

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , δ): 0.85 (t, 6H), 1.10~1.40 (m, 52H), 1.70~2.10 (m, 4H), 2.90~3.10 (m, 8H), 4.54 (t, 4H), 5.12 (t, 2H), 7.98 (d, 4H), 8.99 (d, 4H)

実施例 19

- [0083] 1-ヨウ化オクタンに代えて1-ヨウ化オクタデカン1.32gを用い、2,2-[ビス(4-ピリジルメチル)]プロパンジオール0.3gとの反応を実施例14と同様にして行い、2,2-ビス[(1-オクタデシルピリジニウムアイオダイド)-4-イルメチル]プロパンジオール1.05gを得た。

mp[129.0~132.0°C]

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , δ): 0.84 (t, 6H), 1.10~1.40 (m, 60H), 1.70~2.10 (m, 4H), 2.90~3.10 (m, 8H), 4.54 (t, 4H), 5.11 (t, 2H), 7.98 (d, 4H), 8.99 (d, 4H)

実施例 20

- [0084] 1-ヨウ化オクタンに代えて1-塩化デカン1.23gを用い、2,2-[ビス(4-ピリジルメチル)]プロパンジオール0.3gとの反応を実施例14と同様にして行い、2,2-ビス[(1-デシルピリジニウムクロライド)-4-イルメチル]プロパンジオール0.47gを得た。

mp[223.0~228.0°C]

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , δ): 0.85 (t, 6H), 1.10~1.40 (m, 28H), 1.70

～2. 10(m, 4H), 2. 98(brs, 8H), 4. 56(t, 4H), 5. 43(t, 2H), 8. 05(d, 4H), 9. 03(d, 4H)

実施例 21

- [0085] 1-ヨウ化オクタンに代えて1-臭化デカン0. 77gを用い、2, 2-[ビス(4-ピリジルメチル)]プロパンジオール0. 3gとの反応を実施例14と同様にして行い、2, 2-ビス[(1-デシルピリジニウムブロマイド)-4-イルメチル]プロパンジオール0. 79gを得た。

mp[190. 0～195. 0°C]

¹H-NMR(DMSO-d₆, δ): 0. 85(t, 6H), 1. 10～1. 50(m, 28H), 1. 70～2. 10(m, 4H), 2. 98(brs, 4H), 3. 00(brs, 4H), 4. 56(t, 4H), 5. 12(brs, 2H), 8. 00(d, 4H), 9. 02(d, 4H)

実施例 22

- [0086] 1-ヨウ化オクタンに代えてp-トルエンスルホン酸n-オクチル0. 99gを用い、2, 2-[ビス(4-ピリジルメチル)]プロパンジオール0. 3gとの反応を実施例14と同様にして行い、2, 2-ビス[(1-オクチルピリジニウムp-トルエンスルホネート)-4-イルメチル]プロパンジオール0. 47gを得た。

mp[69. 0～72. 0°C]

¹H-NMR(DMSO-d₆, δ): 0. 85(t, 6H), 0. 95～2. 40(m, 20H), 1. 70～2. 10(m, 4H), 2. 28(s, 6H), 2. 96(brs, 4H), 2.99(brs, 4H), 4. 52(t, 4H), 5. 14(brs, 2H), 7. 10(d, 4H), 7. 46(d, 4H), 7. 95(d, 4H), 8. 95(d, 4H)

実施例 23

- [0087] 1-ヨウ化オクタンに代えてp-トルエンスルホン酸n-ドデシル1. 18gを用い、2, 2-[ビス(4-ピリジルメチル)]プロパンジオール0. 3gとの反応を実施例14と同様にして行い、2, 2-ビス[(1-ドデシルピリジニウムp-トルエンスルホネート)-4-イルメチル]プロパンジオール0. 13gを得た。

mp[63. 0～66. 0°C]

¹H-NMR(DMSO-d₆, δ): 0. 70～1. 00(m, 6H), 1. 00～1. 60(m, 36H)

), 1. 70~2. 10(m, 4H), 2. 28(s, 6H), 2. 96(bris, 4H), 2.99(bris, 4H), 4. 40~4. 75(m, 4H), 5. 15(bris, 2H), 7. 10(d, 4H), 7. 47(d, 4H), 7. 96(d, 4H), 8. 96(d, 4H)

実施例 24

- [0088] 1-ヨウ化オクタンに代えてp-トルエンスルホン酸n-オクタデシル1. 47gを用い、2, 2-[ビス(4-ピリジルメチル)]プロパンジオール0. 3gとの反応を実施例14と同様にして行い、2, 2-ビス[(1-オクタデシルピリジニウムp-トルエンスルホネート)-4-イルメチル]プロパンジオール0. 32gを得た。

mp[68. 0~71. 0°C]

¹H-NMR(DMSO-d₆, δ): 0. 85(t, 6H), 1. 00~1. 40(m, 60H), 1. 70~2. 10(m, 4H), 2. 28(s, 6H), 2. 80~3. 10(m, 8H), 4. 52(t, 4H), 5. 15(bris, 2H), 7. 10(d, 4H), 7. 47(d, 4H), 7. 96(d, 4H), 8. 96(d, 4H)

実施例 25

- [0089] ジメチル[ビス(4-ピリジルメチル)]マロネート0. 3gのアセトン(4ml)溶液にp-トルエンスルホン酸n-オクチル0. 81gを加え、還流下で2日間加熱した。反応液を減圧で濃縮した後得た残渣をアセトンおよびジエチルエーテルで洗浄し、ジメチル[ビス[(1-オクチルピリジニウムp-トルエンスルホネート)-4-イルメチル]]マロネート0. 31gを得た。

mp[105. 0~107. 0°C]

¹H-NMR(DMSO-d₆, δ): 0. 85(t, 6H), 1. 00~1. 50(m, 20H), 1. 70~2. 10(m, 4H), 2. 28(s, 6H), 3. 52(s, 4H), 3. 63(s, 6H), 4. 56(t, 4H), 7. 10(d, 4H), 7. 47(d, 4H), 7. 90(d, 4H), 8. 99(d, 4H)

実施例 26

- [0090] p-トルエンスルホン酸n-オクチルに代えてp-トルエンスルホン酸n-ドデシル1. 94gを用い、ジメチル[ビス(4-ピリジルメチル)]マロネート0. 3gとの反応を実施例25と同様にして行い、ジメチル[ビス[(1-ドデシルピリジニウムp-トルエンスルホネート)-4-イルメチル]]マロネート0. 62gを得た。

mp[101. 0~104. 0°C]

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , δ): 0.85 (t, 6H), 1.00~1.50 (m, 36H), 1.70~2.10 (m, 4H), 2.28 (s, 6H), 3.52 (s, 4H), 3.63 (s, 6H), 4.55 (t, 4H), 7.10 (d, 4H), 7.47 (d, 4H), 7.90 (d, 4H), 9.12 (d, 4H)

実施例 27

- [0091] p-トルエンスルホン酸n-オクチルに代えてp-トルエンスルホン酸n-オクタデシル1.9gを用い、ジメチル[ビス(4-ピリジリメチル)]マロネート0.23gとの反応を実施例25と同様にして行い、ジメチル[ビス[(1-オクタデシルピリジニウムp-トルエンスルホネート)-4-イルメチル]]マロネート0.8gを得た。

mp[111.0~114.0°C]

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , δ): 0.85 (t, 6H), 1.00~1.50 (m, 60H), 1.70~2.10 (m, 4H), 2.28 (s, 6H), 3.52 (s, 4H), 3.63 (s, 6H), 4.55 (t, 4H), 7.10 (d, 4H), 7.47 (d, 4H), 7.90 (d, 4H), 8.98 (d, 4H)

実施例 28

- [0092] ジメチル[ビス(4-ピリジリエチル)]マロネート0.3gのアセトン(4ml)溶液にp-トルエンスルホン酸n-ドデシル1.79gを加え、還流下で2日間加熱した。反応液を減圧で濃縮した後得た残渣をアセトンおよびジエチルエーテルで洗浄し、ジメチル[ビス[(1-ドデシルピリジニウムp-トルエンスルホネート)-4-イルエチル]]マロネート0.85gを得た

mp[153.0~156.0°C]

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , δ): 0.85 (t, 6H), 1.10~1.50 (m, 36H), 1.70~2.10 (m, 4H), 2.10~2.45 (m, 10H), 2.75~3.00 (m, 4H), 3.68 (s, 6H), 4.53 (t, 4H), 7.10 (d, 4H), 7.47 (d, 4H), 8.07 (d, 4H), 8.98 (d, 4H)

実施例 29

- [0093] 特開2003-267953の実施例7の手順に準じて2,2-ビス[(1-デシルピリジニウムアイオダイド)-4-イルメチル]プロパンジオールのガラスビーズへの固定化を行った。

ガラスビーズ(150~212microns :SIGMA) 10g に エタノール100mlおよびト

リトキシシラン0.11gを加えた後溶媒を60℃／減圧下で濃縮した。得た残渣に水100mlを加えた後溶媒を80℃／減圧下で濃縮した。その後120℃で13時間乾燥し、シリル化ガラスビーズ10.1gを得た。

シリル化ガラスビーズ1g、実施例15で合成した2, 2-ビス[(1-デシルピリジニウムアイオダイド)-4-イルメチル]プロパンジオール 0.0476g(0.000060mol)、トリメトキシシラン0.0162g(0.00012mol)および95%エタノール5mlを混合したものを8時間還流した。溶媒を減圧下で濃縮して得た残渣に水5mlを加えた後、溶媒を80℃／減圧下で濃縮した。得た残渣を120℃で4時間加熱したものをエタノール5mlで8回およびメタノール5mlで8回洗浄した後、真空乾燥し、ガラスビーズを得た。

合成したガラスビーズ0.2gを試験管に取り1mM-BPB(ブロモフェノールブルー)水溶液2mlを加えて一晩接触させBPB染色を行った。このBPB染色後のガラスビーズをエタノールで洗浄した。洗浄は洗浄液が無色透明になるまで行った。次いでこのBPB染色ガラスビーズに10%NaCl／50%MeOHを加えて超音波処理を行い、BPBを溶出させた。上澄み液を10mlとし、593.5nmの吸収($ABS_{593.5}$)を測定し、検量線からBPB濃度を算出した。ガラスビーズ1g当りのBPB固定化量は $0.070 \mu\text{mol}$ となり、その結果からこのガラスビーズに2, 2-ビス[(1-デシルピリジニウムアイオダイド)-4-イルメチル]プロパンジオールが固定化されている事が確認された。

実施例 30

[0094] 実施例29に順じて2, 2-ビス[(1-デシルピリジニウムアイオダイド)-4-イルメチル]プロパンジオールのガラスビーズへの固定化を行った。

実施例29で得たシリル化ガラスビーズ1g、実施例15で合成した2, 2-ビス[(1-デシルピリジニウムアイオダイド)-4-イルメチル]プロパンジオール 0.0283g(0.00003mol)、トリメトキシシラン0.0081g(0.00006mol)および95%エタノール5mlを混合したものを8時間還流した。溶媒を減圧下で濃縮して得た残渣に水5mlを加えた後、溶媒を80℃／減圧下で濃縮した。得た残渣を120℃で4時間加熱したものをエタノール5mlで4回洗浄した後、真空乾燥し、ガラスビーズを得た。

合成したガラスビーズ0.2gを試験管に取り1mM-BPB(ブロモフェノールブルー)水溶液2mlを加えて一晩接触させBPB染色を行った。このBPB染色後のガラスビ

ズをエタノールで洗浄した。洗浄は洗浄液が無色透明になるまで行った。次いでこのBPB染色ガラスビーズに10%NaCl／50%MeOHを加えて超音波処理を行い、BPBを溶出させた。上澄み液を10mlとし、593.5nmの吸収($ABS_{593.5}$)を測定し、検量線からBPB濃度を算出した。ガラスビーズ1g当りのBPB固定化量は $0.255 \mu\text{mol}$ となり、その結果からこのガラスビーズに2,2-ビス[(1-デシルピリジニウムアイオダイド)-4-イルメチル]プロパンジオールが固定化されている事が確認された。

以下の試験例において、本発明化合物の最小生育阻止濃度(MIC)を測定した。

[0095] (試験例1)

細菌に対する最小生育阻止濃度(MIC)の測定(液体培地希釈法)

供試する細菌をニュートリエントブロスにて37℃で24時間培養し、定常期状態の菌を得た。この菌体を 10^6 cells/ml になるようニュートリエントブロスで希釈して段階希釈した薬剤溶液に添加した。37℃で24時間静置培養し、生育の有無により最小生育阻止濃度(MIC)を決定した。結果を表2に示す。

[0096] [表4]

表 2

供試菌	最小生育阻止濃度 ($\mu\text{g/ml}$)				
	実施例 6	実施例 15	実施例 23	実施例 26	対照剤
<i>Escherichia coli</i> IF0 3972	1.6	3.1	12.5	6.3	6.3
<i>Bacillus subtilis</i> IF0 3134	1.6	1.6	3.1	3.1	6.3

対照剤：塩化セチルピリジニウム

[0097] (試験例2)

黴に対する最小生育阻止濃度(MIC)の測定(液体培地希釈法)

供試する黴の胞子を 10^5 cells/ml になるようサブロー液体培地で希釈して段階希釈した薬剤溶液に添加した。30℃で5日間静置培養し、生育の有無により最小生育阻止濃度(MIC)を決定した。結果を表3に示す。

[0098] [表5]

表 3

供試菌	最小生育阻止濃度 ($\mu\text{g/ml}$)					
	実施例 6	実施例 7	実施例 15	実施例 23	実施例 26	対照 剤
<i>Gliocladium virens</i> NBRC 6355	1.6	6.3	6.3	6.3	6.3	25
<i>Alternaria alternata</i> NBRC 3188	25	25	6.3	50	25	100
<i>Penicillium funiculosum</i> NBRC 6345	6.3	25	1.6	6.3	6.3	100

対照剤：カルベンダジン

[0099] 固定化抗菌材の試験例1

Eschericia coli IFO 3972 を35℃20時間培養し、得られた定常期細胞を 10^5 cells/m^lとなるよう調整した。この菌液10mlに実施例29で得られた固定化殺菌材(固定化率0.070 $\mu\text{mol/g}$)を200mg添加し、35℃において130rpmで振盪してその後の生菌数の変化を調べた。結果を残存生菌数の対数であるLog S (Survivor)(%)で表4に示す。

[0100] [表6]

表 4

	1 時間	2 時間	4 時間	8 時間	24 時間
実施例 29	1. 6	1. 5	1. 2	0. 9	− 1. 0
無添加	2. 0	2. 0	2. 0	2. 0	2. 0

$$\text{Log S}(\%) = \text{Log} \{ (\text{残存生菌数} / \text{処理前の生菌数}) \times 100 \}$$

[0101] 固定化抗菌材の試験例2

Eschericia coli IFO 3972 を35℃20時間培養し、得られた定常期細胞を 10^5 cells/m^lとなるよう調整した。この菌液10mlに実施例30で得られた固定化殺菌材(固定化率0.255 $\mu\text{mol/g}$)を100mg添加し、35℃において130rpmで振盪してその後の生菌数の変化を調べた。結果を残存生菌数の対数であるLog S (Survivor)(%)で表5に示す。

[0102] [表7]

表 5

	1 時間	2 時間	4 時間
実施例 30	0. 5	− 0. 7	− 2. 1
無添加	2. 0	2. 0	2. 0

$$\text{Log S}(\%) = \text{Log} \{ (\text{残存生菌数} / \text{処理前の生菌数}) \times 100 \}$$

[0103] *Escherichia coli* IFO 3972、*Bacillus subtilis* IFO 3134は、財団法人発酵研究所(大阪府大阪市淀川区十三本町二丁目17番85号)より容易に入手できる。

[0104] *Gliocladium virens* NBRC 6355、*Alternaria alternata* NBRC 3188、*Penicillium funiculosum* NBRC 6345は、独立行政法人製品評価技術基盤機構バイオテクノロジー本部生物遺伝資源部門遺伝資源保存課(千葉県木更津市かずさ鎌足二丁目5番8号)より容易に入手できる。

産業上の利用可能性

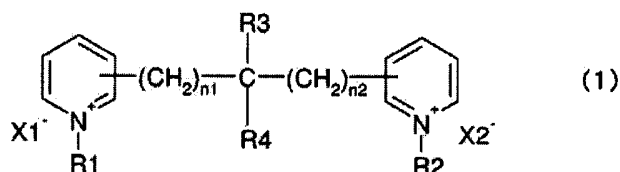
[0105] 本発明によれば、殺菌活性に優れた新規のビス4級アンモニウム塩化合物を得ることができる。また、本発明のビス4級アンモニウム塩化合物を担持または固定化することにより、長期にわたってその優れた殺菌活性を保持することができる。

また、本発明の殺菌性組成物は、従来の第4級アンモニウム塩化合物が有する失活しやすい等の欠点を解消するとともに、従来より慣用されている塩化ベンザルコニウムと同等の殺菌活性を有しており、しかも、第4級塩という人体に対する安全性も有しているので、殺菌剤としての様々な用途に好適に用いることができる。特に、本発明の殺菌性組成物は、製造が容易で、安定性が高く、薬害が少なく、しかも各種植物病原菌に対して優れた抗菌作用を示す。

請求の範囲

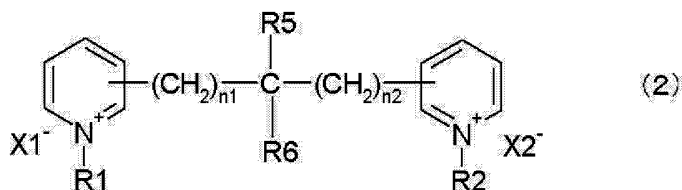
- [1] 式(1)で表されることを特徴とするビス4級アンモニウム塩化合物。

[化1]



- [式中、R1及びR2は、それぞれ独立に、炭素数6～18のアルキル基を示す。R3及びR4は、それぞれ独立に、ヒドロキシメチル基またはアルキルオキシカルボニル基を示す。n1及びn2は、それぞれ独立に、1～3のいずれかの整数を示す。X1⁻及びX2⁻は、それぞれ独立にアニオン残基を示す。]
- [2] 前記式(1)中、R1及びR2が、それぞれ独立に、炭素数が10～12のアルキル基であることを特徴とする請求項1記載のビス4級アンモニウム塩化合物。
- [3] 前記式(1)中、R3及びR4が、ヒドロキシメチル基であることを特徴とする請求項1または2記載のビス4級アンモニウム塩化合物。
- [4] 前記式(1)中、n1及びn2が、1又は2であることを特徴とする請求項1～請求項3のいずれかに記載のビス4級アンモニウム塩化合物。
- [5] 前記式(1)中、X1及びX2が、それぞれ独立にハロゲン原子、アルキルスルホニルオキシ基またはアリールスルホニルオキシ基であるアニオンであることを特徴とする請求項1～請求項4のいずれかに記載のビス4級アンモニウム塩化合物。
- [6] 式(2)で表されるビス4級アンモニウム塩化合物を担持または固定化したことを特徴とする物質。

[化2]

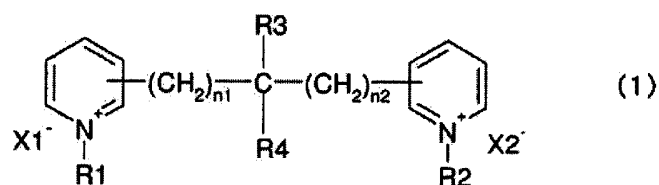


[式中、R1及びR2は、それぞれ独立に、炭素数6～18のアルキル基を示す。R5及

びR6は、それぞれ独立に、ヒドロキシメチル基またはアルキルオキシカルボニル基を示し、少なくとも、一方はヒドロキシメチル基である。n1及びn2は、それぞれ独立に、1～3の整数を示す。X1⁻及びX2⁻は、それぞれ独立にアニオン残基を示す。]

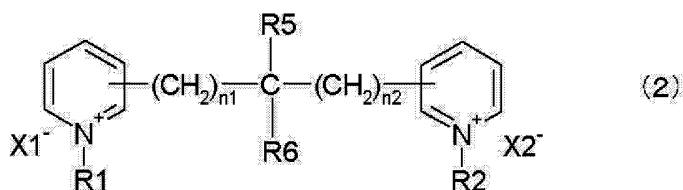
- [7] 前記式(2)中、R1及びR2が、それぞれ独立に、炭素数が10～12のアルキル基であることを特徴とする請求項6記載の物質。
- [8] 前記式(2)中、n1及びn2が、1又は2であることを特徴とする請求項6または7記載の物質。
- [9] 前記式(2)中、X1及びX2が、それぞれ独立にハロゲン原子であることを特徴とする請求項6～請求項8のいずれかに記載の物質。
- [10] 物質が、ソーダ石灰ガラス、鉛ガラスまたは硼珪酸ガラスであることを特徴とする請求項6～請求項9のいずれかに記載の物質。
- [11] 式(1)で表されるビス4級アンモニウム塩化合物および式(2)で表されるビス4級アンモニウム塩化合物を担持または固定化した物質からなる群から選ばれる少なくとも一種の物質を含有することを特徴とする殺菌性組成物。

[化3]



[式中、R1及びR2は、それぞれ独立に、炭素数6～18のアルキル基を示す。R3及びR4は、それぞれ独立に、ヒドロキシメチル基またはアルキルオキシカルボニル基を示す。n1及びn2は、それぞれ独立に、1～3の整数を示す。X1⁻及びX2⁻は、それぞれ独立にアニオン残基を示す。]

[化4]



[式中、R1及びR2は、それぞれ独立に、炭素数6～18のアルキル基を示す。R5及

びR6は、それぞれ独立に、ヒドロキシメチル基またはアルキルオキシカルボニル基を示し、少なくとも、一方はヒドロキシメチル基である。n1及びn2は、それぞれ独立に、1～3の整数を示す。X1⁻及びX2⁻は、それぞれ独立にアニオン残基を示す。]

- [12] さらに、塩化ベンザルコニウム、塩化ベンゼトニウム、塩化セチルピリジニウム、ポリヘキサメチレンピグアニジン塩酸塩及びグルコン酸クロルヘキシジンからなる群から選ばれる少なくとも一種の化合物を含有することを特徴とする請求項11に記載の殺菌性組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/023049

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07D213/53(2006.01), **A01N33/12**(2006.01), **A01N43/40**(2006.01), **A01N47/44**(2006.01), **C07D213/55**(2006.01)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

A01N33/12, A01N43/40, A01N47/44, C07D213/53, C07D213/55

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAOLD (STN), CPlus (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 3786058 A (IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LTD.), 15 January, 1974 (15.01.74), Full text; particularly, example 1, compound Nos.(4) to (7) & US 3875174 A & US 3875175 A & US 3917626 A & US 3939169 A	1-12
A	JP 2002-284765 A (Hironori KORAI), 03 October, 2002 (03.10.02), Full text & JP 3482473 B2	1-12
A	JP 06-321902 A (Otsuka Chemical Co., Ltd.), 22 November, 1994 (22.11.94) & JP 3457028 B2	1-12

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
10 January, 2006 (10.01.06)

Date of mailing of the international search report
17 January, 2006 (17.01.06)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/023049

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 09-110692 A (INUI CORP.), 28 April, 1997 (28.04.97) (Family: none)	1-12
A	WO 94/14872 A1 (Sagami Chemical Research Center), 07 July, 1994 (07.07.94) & JP 06-183915 A & JP 3476854 B2 & JP 06-192418 A & AU 9457155 A1 & EP 676437 A1 & EP 676437 B1 & US 5616317 A	1-12

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C07D213/53 (2006.01), A01N33/12 (2006.01), A01N43/40 (2006.01), A01N47/44 (2006.01), C07D213/55 (2006.01)

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. A01N 33/12, A01N 43/40, A01N 47/44, C07D 213/53, C07D 213/55

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAOLD (STN), CPlus (STN), REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	US 3786058 A (IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LTD.) 1974.01.15, 文献全体、特に、実施例 1 の Number (4)-(7) の化合物参照 & US 3875174 A & US 3875175 A & US 3917626 A & US 3939169 A	1-12
A	JP 2002-284765 A (高麗 寛紀) 2002.10.03, 文献全体 & JP 3482473 B2	1-12
A	JP 06-321902 A (大塚化学株式会社) 1994.11.22 & JP 3457028 B2	1-12

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

10.01.2006

国際調査報告の発送日

17.01.2006

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

谷尾 忍

電話番号 03-3581-1101 内線 3492

4 P

9550

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 09-110692 A(イヌイ株式会社)1997. 04. 28 (ファミリーなし)	1 - 1 2
A	WO 94/14872 A1(財団法人 相模中央化学研究所)1994. 07. 07 & JP 06-183915 A & JP 3476854 B2 & JP 06-192418 A & AU 9457155 A1 & EP 676437 A1 & EP 676437 B1 & US 5616317 A	1 - 1 2